Analytiſche Beſtimmung einiger Braunkohlen- ſowie Braunkohlenteer-Beſtandteile und ihre Berechnung auf Reinkohle.

Inaugural-Diſſertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen naturwiſſenſchaftlichen Fakultät der vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg.

Vorgelegt von

GERHARDT HOFMANN

aus Görlitz in Schlesien.

Berichterstatter: Professor Dr. Dr. E. Erdmann †.

1926

Buchdruckerei Walter Kerſten

Halle (Saale)

Dem Gedächtnis

meines hochverehrten Lehrers Herrn

Prof. Dr. Dr. Ernſt Erdmann †

Halle.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referent: Prof. Dr. Dr. E. Erdmann.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium für angewandte Chemie zu Halle in der Zeit vom Februar 1923 bis Juni 1925 auf Anregung und unter Beratung des Leiters dieses Institutes,

Herrn Prof. Dr. Dr. E. Erdmann,

ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn **Prof. Erdmann,** für die liebenswürdige Unterstützung und die jederzeit wohlwollenden Ratschläge bei ihrer Ausführung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544302_0050

Analytische Bestimmung einiger Braunkohlen- sowie Braunkohlenteer-Bestandteile und ihre richtige Berechnung auf Reinkohle.

Einleitung.

I. Analytische Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Braunkohle.

A. Bestimmung des Eisendisulfids auf physikalischem Wege:

a. mittels des spezifischen Gewichtes,
b. mit Hilfe des Flotationsprozesses;

B. Bestimmung des Sulfidschwefels auf chemischem Wege:

a. durch indirekte Bestimmung,
b. durch direkte Bestimmung.

C. Berechnung des „wirklichen Aschegehaltes" von Braunkohlen.

D. Anwendung der „wahren Asche" zur richtigen Berechnung der Reinkohle.

E. Anwendung der „wahren Asche" zur richtigen Berechnung der Verbrennungswärme der Reinkohle.

II. Analytische Bestimmungsmethoden von einigen Braunkohlenteerbestandteilen:

A. Bestimmung der Kreosote:

a. Frühere Literaturangaben.
b. Neue Methode.

B. Bestimmung der Paraffins:

a. Bisherige Verfahren.
b. Neue Bestimmungsmethode.

III. Zusammenfassung der gesamten Versuchsergebnisse.

Zur Beurteilung einer Kohle ist vor allem die Kenntnis ihrer elementaren Zusammensetzung notwendig. Im allgemeinen glaubt man, durch einige einfache Bestimmungen — Elementaranalyse, Schwefelbestimmung und eine Veraschung — den Gehalt an reiner Kohlensubstanz bestimmen zu können. Doch gerade in der scheinbar einfachsten Bestimmung, der Veraschung, liegt ein Fehler, der bis 5% und mehr ausmachen kann, da das, was dann als Glührückstand vorliegt, durchaus nicht mit dem identisch sein kann, was sich als mineralische Beimengung in der ursprünglichen Kohle vorfindet. Durch das Glühen treten chemische Veränderungen ein, die selbstverständlich auch Gewichtsveränderungen zur Folge haben, teils Gewichtszunahme, teils -abnahme.

Herr Prof. Erdmann stellte mir daher für den ersten Teil der Arbeit die Aufgabe, diese Verhältnisse näher zu untersuchen, um die wirklich in der Kohle vorhandenen mineralischen Substanzen, und daraus dann die richtige Reinkohle, berechnen zu können.

Besonders sind bei der Veraschung die anorganischen Schwefelverbindungen der Veränderung unterworfen. Auf diese soll daher zunächst näher eingegangen werden.

In dreierlei Form findet sich der Schwefel in der Braunkohle vor.[1]) Als Sulfidschwefel, in Form von Sulfatschwefel und in organischer Bindung.

Der Sulfidschwefel ist an Eisen meist als Eisendisulfid gebunden und findet sich als Pyrit oder Markasit vor, teils in feiner Verteilung, oft aber auch in Form großer Knollen, wie z. B. der bekannten „Halleschen Pommeranzen".

---

[1]) Dieser erste Teil der Abhandlung enthält die vom Verfasser ausgearbeitete und von der Fakultät angenommene Preisarbeit der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Halle für das Jahr 1924: „Die verschiedenen Bindungsformen des Schwefels in der Braunkohle sollen analytisch an einigen Beispielen ermittelt werden und zu diesem Zweck soll eine direkte Bestimmung des Sulfid-Schwefels in der Braunkohle durchgeführt werden".

Der Sulfatschwefel, den man in der Braunkohle, zum Unterschied von der Steinkohle, feststellen kann, ist wahrscheinlich erst später in dieselbe durch Infiltration hineingekommen. Der Schwefelsäurerest ist gebunden an die verschiedenen mineralischen Bestandteile der Kohle, wie Eisen, Mangan, Magnesium, Calcium, Kalium und Natrium.

Ueber das dritte Vorkommen des Schwefels, in organischer Bindung, wo sich also der Schwefel als Bestandteil der eigentlichen Kohlensubstanz vorfindet, ist bisher noch sehr wenig bekannt. In den Schwelprodukten gibt E. Erdmann[1]) das Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff, Thiophen und dessen Homologen an.

Die getrennte analytische Bestimmung dieser drei Formen des Schwefels war bisher nur durch eine indirekte Methode möglich, wie unter I. B. a. an mehreren Beispielen gezeigt werden soll. Da hierbei besonders die Bestimmung der als „Sulfidschwefel" vorliegenden Schwefels sehr umständlich und zeitraubend ist, soll jetzt versucht werden, eine schneller zum Ziel führende „direkte" Bestimmungsmethode zu finden.

Bestimmung des Eisendisulfids auf physikalischem Wege.

I. A. a.

Es lag nahe, das sehr hohe spezifische Gewicht des Eisendisulfids — als Pyrit 4,9—5,2, als Markasit 4,65—6,88 — heranzuziehen, um dadurch eine quantitative Abtrennung des Eisendisulfids von der Kohle und den anderen mineralischen Substanzen, deren spezifische Gewichte weit darunter liegen, zu ermöglichen. Bringt man einen Körper in eine Flüssigkeit, deren Dichte kleiner ist, so sinkt der Körper unter, ist die Substanz leichter, so wird sie zum Aufschwimmen kommen. Theoretisch müßte also eine quantitative Trennung von Pyrit und Kohle möglich sein, wenn man für sehr feine Körnung sorgt.

---

[1]) Chemie der Braunkohle 1909, 94.

Es wurden zu diesem Zweck Salzlösungen von möglichst hohem spezifischen Gewicht hergestellt und künstliche Mischungen von Pyrit und einer sehr pyritarmen Braunkohle im Verhältnis 1 : 10, beides in der Achatreibschale aufs feinste pulverisiert, angewandt.

Mit der Salzlösung wurde der Trichter eines Dreibrodt'schen Gefäßes[1]) bis zur Hälfte gefüllt, dann ein genau gewogenes Gemisch von ca. 0,2 Gramm Pyrit und ca. 2 Gramm Kohle eingetragen. Nach einiger Zeit wurde durch kurzes Anheben des Stempels das Abgesetzte in die darunter befindliche Kugel gelassen. Nach mehrmaligem Wiederholen wurde das Abgesetzte aus der Kugel herausgespült und nach Waschen und Trocknen dessen Gewicht bestimmt. Bei Anwendung einer Zinnchlorürlösung vom spezifischen Gewicht 1.65 war, auch bei erneuter Behandlung des Abgesetzten mit frischer Lösung, eine Trennung nicht möglich, da sich Kohle und Erz zusammen absetzten, fein verteilter Pyrit aber längere Zeit mit in Schwebe blieb.

Bei Anwendung von Lösungen mit höherem spezifischen Gewicht, wie z. B. einer Chorzink-Lösung vom spezifischen Gewicht 1,91 wurden im besten Falle Werte von 60 bis 80% des angewandten Pyrits erhalten, doch war das Abgesetzte auch da stets noch mit Kohle vermischt. Auch bei Anwendung eines feinen Gummiwischers, um den sich an den schrägen Wandungen des Apparates festsetzenden Pyrit zum Fallen zu bringen, waren keine wesentlich besseren Resultate zu erzielen.

Selbst mit Methylenjodid, das das spezifische Gewicht von 3.33 hat, war keine bessere Trennung zu ermöglichen, desgleichen schlugen die Versuche fehl, durch Anwendung von kolloidalen Lösungen, wie Farbstoffen, Leim und Gelatine, die Kohle länger in Suspension zu halten.

Die Versuche zeigten also, daß unter Anwendung der verschiedenen spezifischen Gewichte, auch bei sehr feiner Zerkleinerung, eine Trennung von Kohle und Pyrit selbst in

---

[1]) Zentralblatt für Min. 1911, 425—426.

einem künstlichen Gemisch nicht möglich war. Es muß demnach eine der Wirkung des spezifischen Gewichtes entgegengesetzte Kraft wirksam sein, d. h. die Oberflächenspannung.

I. A. b.

Es wurde daher die Abscheidung des Pyrits mit Hilfe der Methode versucht, die sich auf der verschiedenen Beschaffenheit der Oberfläche der Körper und dem dadurch bedingten verschiedenen Verhalten Flüssigkeiten gegenüber, aufbaut, nämlich der Flotationsmethode[1]), die in den Schwimmverfahren der Aufbereitungstechnik eine immer größere Rolle spielt. In der Technik handelt es sich dabei freilich nicht um eine quantitative Trennung, sondern nur um eine möglichst weitgehende Abscheidung des tauben Ganggesteines vom erzhaltigen und Anreicherung des letzteren von wenigen Prozenten im Rohgut auf 30, 50, ja sogar 80%. Man bedient sich da in den „Schaumschwimmverfahren" der Gasblase als Auftriebmittel, am billigsten der sehr wirksamen Luftblase. Als Flotationsmittel werden Wasser, Oele, Kreosote, Teer und dergl. angewandt.

An einigen Beispielen soll unter den einfachsten Bedingungen gezeigt werden, daß das spezifische Gewicht hierbei keine Rolle spielt:

Suspendiert man aktive Kohle (D: 1,83) in Wasser, gibt Benzol oder Maschinenöl zu und schüttelt, so kommt die Kohle zum Aufschwimmen. Wählt man zu demselben Versuch ein Flotationsmittel von höherem spezifischen Gewicht als Wasser, z. B. Nitrobenzol (D: 1.18), Chloroform (D: 1.53) oder Tetrachlorkohlenstoff (D: 1.58), so geht die Kohle nach dem Schütteln wieder in die organische Flüssigkeit, befindet sich also unter dem Wasser.

Verwendet man an Stelle von Kohle Quarz (D: 2.65), so bleibt dieser im System Wasser/Benzol im Wasser, setzt sich also am Boden des Gefäßes ab. Bei Anwendung von organi-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 36, 161 (1923).

schen Flüssigkeiten größere Dichte als Wasser, wie CCl_4 oder Aethylenbromid (D: 2.19), setzt sich der Quarz trotz des höheren spezifischen Gewichts nicht zu Boden, sondern geht wieder in das Wasser, setzt sich also nach oben ab.

Derselbe Versuch mit Pyrit zeigt, daß er sich gerade entgegengesetzt wie Quarz verhält, im System Wasser/Oel also zum Aufschwimmen kommt, oder sich am Boden mit der organischen Flüssigkeit abscheidet. Dieses entgegengesetzte Verhalten der beiden Körper kann man infolgedessen zu ihrer Trennung benutzen.

Zur Erklärung dieser Erscheinung sind die verschiedensten, aber auch widersprechendsten Theorien aufgestellt worden.

Die eine Richtung erklärt diese Tatsachen durch Wirkungen der Grenzflächenspannung[1]), die andere versucht die Erscheinungen vom kolloidchemischen Standpunkte aus zu erklären. Es ist z. B. eine elektrostatische Theorie aufgestellt worden[2]), wonach die Metallsulfide positiv, die Ganggesteine negativ geladen sein sollen. Da dem Oel ebenfalls negative Ladung zugeschrieben wird, muß also das Erz infolge der entgegengesetzten Ladung stets in die Oelphase gehen. Derselben Ansicht schließt sich Vageler[3]) an, der diese Erscheinungen auf verschiedenartige, verschieden starke Adsorption zurückführt. Doch sagt Traube[4]) ein Jahr später noch in seiner Arbeit „Theorie der Flotation": „Die bedeutungsvolle Frage, weshalb die Oberflächen von Erz und Ganggestein sich in Bezug auf die Adsorption durch Flotationsmittel so verschieden verhalten, kann noch nicht beantwortet werden".

---

[1]) Reinders: Kolloid-Zeitschr. 13, 235 (1913); F. B. Hofmann: Ztschr. f. physik. Ch. 83, 385 (1913); Valentiner: Metall u. Erz 11, 455 (1914).

[2]) Simmersbach: Chem. Ztg. 45, 357, 383 (1921)

[3]) Metall u. Erz 17, 113 (1920).

[4]) Metall u. Erz 18, 405 (1921).

Aus alledem sieht man, wie ungeklärt die Erscheinungen des Schwimmvorganges noch sind.

Aus den oben angeführten einfachen Versuchen zeigt sich aber schon das sehr gleichartige Verhalten von Kohle und Pyrit, Flotationsmitteln gegenüber, so daß also auch mit einer Trennung auf diese Weise kaum zu rechnen sein wird. Die verschiedenen Versuche haben das dann auch bewiesen.

Anfangs wurden Gemische von Kohle und Pyrit mit Wasser und Aether im Scheidetrichter geschüttelt, wobei die meiste Kohle in den Aether ging. Nach mehrfacher gleichartiger Behandlung des sich absetzenden Pyrits wurden Ausbeuten bis 90% erhalten, doch war der Pyrit noch stark mit Kohle untermischt.

Mit einem Benzol/Wasser-Gemisch war der Erfolg noch schlechter, da ein größerer Teil des FeS_2 mit der Kohle zusammen im Benzol blieb. Mit Wasser und Maschinenöl war eine Trennung überhaupt nicht mehr möglich, da beides zum Aufschwimmen kam und in die Oelphase ging, während sich bei Anwendung von Chloroform und anderen schwereren organischen Flüssigkeiten beides in diesen absetzte.

Nun führen B e r l u n d V i e r h e l l e r[1]) als Ursache des Flotationsvorganges die verschiedene Benetzbarkeit der Oberfläche an und zeigen, wie man es in der Hand hat, den Wanderungssinn mancher fester Stoffe in einer gewollten Richtung zu beeinflussen, d. h. einen mit Wasser schlecht benetzbaren hydrophoben Körper, in einen hydrophilen, einen gut benetzbaren, umzuwandeln.

Behandelt man z. B. Kohle kurze Zeit in der Hitze mit verdünnter $KMnO_4$-Lösung, so schlägt sich auf der Oberfläche eine äußerst dünne Schicht Braunstein nieder, die genügt, um ihr die Schwimmfähigkeit vollkommen zu nehmen. Sie bleibt also beim Schütteln mit Wasser/Benzol in der wässerigen

[1]) Zeitschr. f. angew. Ch. 36, 161 (1923);
Dipl.-Arbeit Darmstadt 1921;
Diss. Darmstadt 1922.

Phase. Quarz erhält andererseits durch Niederschlagen einer dünnen Rußschicht auf seiner Oberfläche die hydrophoben Eigenschaften der Kohle, ohne Rücksicht auf die Beschaffenheit des Kernes, ist also gewissermaßen in Kohle umgewandelt worden.

Schüttelt man Kohle mit Wasser, so setzt sie sich in wenigen Minuten in großen Flocken ab; verwendet man aber obige „mineralisierte" Kohle, so sind jetzt die Teilchen infolge ihrer guten Benetzbarkeit mit einer Wasserhülle umgeben, die die Kohleteilchen getrennt hält. Auf diese Weise bleibt die Suspension ½—¾ Stunden erhalten, ohne daß Klärung eintritt.

Es wurden nun Versuche angestellt, auf diese Weise eine Trennung von Kohle und Pyrit zu ermöglichen, doch scheiterten sie ebenfalls wieder an dem gleichartigen Verhalten beider Körper.

Da es nach den bisherigen Versuchen also noch nicht möglich war, weder auf physikalischem noch auf kolloidchemischem Wege eine quantitative Abtrennung des Pyrits zu ermöglichen, soll jetzt zur Bestimmung auf chemischem Wege übergegangen werden, und zwar soll erst die indirekte Bestimmungsmethode der verschiedenen Bindungsformen des Schwefels besprochen und an einigen Beispielen durchgeführt werden.

Bestimmung des Sulfidschwefels auf chemischem Wege.

I. B. a.

Um den Sulfid-, Sulfat- und den in organischer Bindung vorhandenen Schwefel nach der indirekten Methode zu bestimmen, sind folgende Bestimmungen nötig:

Man bestimmt den Gesamteisengehalt der Kohle, sowie das zweiwertige Eisen. Die Differenz gibt dann, da Eisendisulfid in Salzsäure unlöslich ist, das als Pyrit vorhandene Eisen, aus dem sich der Gehalt an Eisendisulfid und an Sulfidschwefel berechnen läßt. Die Differenz aus dem Gesamtschwefel und der Summe des Sulfid- und Sulfat-Schwefels ergibt dann den Gehalt an organischem Schwefel.

Bei der Analyse der Brennstoffe wird meist zwischen „Gesamt-Schwefel“ und „verbrennlichem Schwefel“ unterschieden, wobei unter letzterem derjenige verstanden wird, der bei der Verbrennung der Kohle im Sauerstoffstrom als „flüchtiger Schwefel“ mit den Verbrennungsgasen entweicht, und in vorgelegten Absorptionsgefäßen durch Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd oder Bromlösung, zu Schwefelsäure oxydiert und so bestimmt werden kann.

Für die Praxis ist diese Bestimmung jedoch nutzlos, da der so gefundene Schwefel nicht mit dem identisch ist, der sich als schädlicher Bestandteil der Verbrennungsgase bemerkbar macht. Hierbei kommt es jeweils auf die Art der Feuerungsanlage, Luftzufuhr, Temperatur usw. an. Der in die Esse entweichende Schwefel ist nur an Ort und Stelle durch Analyse des Rauchgases zu ermitteln.

Anstelle der Bestimmung des „verbrennlichen Schwefels“ muß also die des „organisch gebundenen Schwefels“ gesetzt werden. Dieser Wert ist von großer Wichtigkeit für eine exakte Elementaranalyse der Kohle, da man nur auf diese Weise genaue Werte für den Sauerstoffgehalt bekommen kann, der sich aus der Differenz berechnet.

Es sollen nun also zunächst die verschiedenen notwendigen Bestimmungen erörtert werden:

1. Bestimmung des Gesamteisens.

Ca. 0.5 Gramm lufttrockene fein gepulverte Kohle wird nach genauer Wägung in einem Porzellanschiffchen in ein kurzes Verbrennungsrohr gebracht und im Sauerstoffstrom verascht. Die Asche, je nach dem Eisengehalt der Kohle ein mehr oder weniger rotbraun gefärbtes, und je nach der Art der Kohle mehr oder minder lockeres Pulver, wird mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, bis alles Eisen in Lösung gegangen ist. Nach dem Filtrieren wird die Lösung mit einigen Tropfen Bromwasser oder Salpetersäure oxydiert und darin das Eisen, getrennt von Aluminium, in bekannter Weise als Eisenhydroxyd gefällt und nach dem Veraschen und Glühen als Eisenoxyd bestimmt.

2. Bestimmung des löslichen Eisens.

Hierbei handelt es sich um die Bestimmung des in salzsäurelöslicher Form in der Kohle vorliegenden Eisens, meist Eisenoxydul. Man geht wieder von 0,5 Gramm Kohle aus und kocht diese mit 100 Kubikzentimeter Salzsäure (1 : 2) eine halbe Stunde lang im Becherglas aus, wodurch alles zweiwertige Eisen in Lösung geht, während das Eisendisulfid ungelöst zurückbleibt. Die salzsaure Lösung wird abfiltriert und das Eisen wie oben bestimmt. Zum Nachweis, daß hierbei nur das in zweiwertiger Form vorliegende Eisen bestimmt wird, soll das mit Säure ausgezogene Eisen auf titrimetrischem Wege bestimmt werden: Bei 105° im Kohlensäurestrom getrocknete Zschornewitzer Kohle (s. S. 18) wurde unter Luftabschluß eine halbe Stunde lang mit Schwefelsäure (1 : 2) ausgekocht und die schwefelsaure Lösung titriert mit $\frac{n}{10}$-Kaliumpermanganatlösung, von der ein Kubikzentimeter 0,0056 Gramm Eisen (als Fe) entspricht.

1. angewandt: 0,5152 Gramm Kohle.

   verbrauchte $\frac{n}{10}KMnO_4$-Lösung = 1.3 cm^3

   entsprechend: 0,00728 Gramm Fe = 1,41 % Fe.

2. angewandt: 0,7708 Gramm Kohle.

   verbrauchte $\frac{n}{10}KMnO_4$-Lösung = 1.9 cm^3

   entsprechend: 0,01046 Gramm Fe = 1.38 % Fe.

   Die gravimetrische Bestimmung (s. S. 18) ergab 1,37 % Fe.

3. Bestimmung des Sulfidschwefels.

Durch Subtraktion des löslichen Eisens vom Gesamt-Eisen erhält man nun das als Pyrit vorliegende Eisen, woraus man den Gehalt an Pyrit und Sulfid-Schwefel berechnen kann.

4. Bestimmung der Sulfatschwefelsäure.

Aus der nach 2 erhaltenen, von Eisen befreiten Lösung wird, nach Ansäuern mit Salzsäure, die Schwefelsäure in der Siedehitze mit heißer Chlorbariumlösung als Bariumsulfat ge-

fällt und als solches bestimmt. Der daraus berechnete Schwefel gibt den gesamten als Sulfat in der Kohle vorhandenen an.

5. Bestimmung des Gesamt-Schwefels.

Die Bestimmung erfolgt am besten nach der Methode von Brunck[1]), die eine schnelle und gleichzeitig sehr genaue ist. Eigene Versuche haben völlige Uebereinstimmung der mit dieser und nach der Methode von Carius im Bombenrohr erhaltenen Resultate ergeben. Trotz der großen Genauigkeit wird diese alte Methode in der Technik wegen ihrer Umständlichkeit und Kostspieligkeit wenig angewandt. Eine andere viel benutzte Methode, die Eschka'sche[2]), ist für genaue Bestimmungen unbrauchbar, da einerseits, besonders bei schwefelreichen Kohlen, leicht Schwefelsäureanhydrid ungebunden entweichen kann, andererseits aber auch Schwefelverbindungen aus dem Leuchtgas in den Tiegel gelangen können. Um zu vermeiden, daß aus den Verbrennungsgasen Schwefel in die Schmelze gelangt, empfiehlt Lunge, den Tiegel in eine schrägliegende Asbestplatte zu stellen. Im allgemeinen werden jedoch nach dieser Methode zu niedrige Werte gefunden.

Vergleichende Versuche wurden z. B. mit einer australischen Braunkohle angestellt. Ich erhielt dabei folgende Werte:

	angew.: gr	gef. $BaSO_4$: gr	%S
Carius:	0,1836	0,0142	1,062
Brunck:	1,0054	0,0788	1,076
Eschka:	1,0098	0,0659	0,884

Der Gesamt-Schwefel soll also im folgenden stets nach der Methode von Brunck bestimmt werden:

Ca. 1 Gramm Kohle wird in einem langen Porzellanschiffchen nach genauer Wägung mit 2 Gramm der Brunck'schen Mischung — 2 Teile volum. Cobaltoxyd und 1 Teil entwäss. Soda — innig gemengt und in einem ca. 30 Zentimeter langen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1905, 1560.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 13, 344.

Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom verbrannt. Es empfiehlt sich, den Ofen schwach zu neigen, um ein Zurückfließen von Wasser nach den erwärmten Teilen des Rohres zu vermeiden. Das Verbrennen geschieht folgendermaßen: Unter Ueberleiten von Sauerstoff erwärmt man mit einer Flamme das eine Ende des Schiffchens, bis die Substanz zu glimmen beginnt. Die Verbrennung setzt sich nun, ohne weiteres Erhitzen, selbsttätig durch das ganze Schiffchen fort, und wird nur durch die Sauerstoffzufuhr reguliert. Helles Aufflammen ist dabei unbedingt zu vermeiden. Die Verbrennungsgase werden durch zwei Absorpionsgefäße geleitet, von denen das erste mit salzsaurer Bromlösung, das andere mit hypobromidhaltiger Sodalösung beschickt ist.

Nach Beendigung der Verbrennung läßt man im Sauerstoffstrom erkalten und laugt den Inhalt des Schiffchens mit Wasser aus, unter Zusatz von etwas Soda, da sonst leicht Cobaltoxyd durch das Filter geht, filtriert, oxydiert, säuert mit Salzsäure an und bestimmt den Schwefel in bekannter Weise. Der Inhalt der Vorlagen wird vereinigt und kann zu obigem Filtrat gegeben werden, wodurch die nachträgliche oben angegebene Oxydation überflüssig wird. Auf diese Weise erhält man sofort den gesamten Schwefel.

6. Bestimmung des organischen Schwefels.

Man erhält diesen als Differenz des Sulfid- und Sulfatschwefels vom Gesamtschwefel.

An mehreren Beispielen soll nach dieser Methode die Bestimmung des Sulfid-, Sulfat- und organisch gebundenen Schwefels durchgeführt werden:

A. Englische Braunkohle „Uroz“:[1])

Wie weiter unten (s. I. B. b.) gezeigt wird, ist es für diese Bestimmungen notwendig, die Kohle in gebeutelter Form anzuwenden. Bei der „Uroz“-Kohle war es dazu er-

[1]) Die Kohle war von der englischen Gesellschaft Uroz zur Untersuchung gesandt worden und wird daher kurz mit diesem Namen bezeichnet.

forderlich, sie vor dem Beuteln bei 105° im Kohlensäurestrom zu trocknen. Alle Werte beziehen sich also bei dieser Kohle auf wasserfreie Substanz.

1. Gesamt-Eisen.

angewandt: 0,4734 Gramm trockene Kohle
gefunden: 0,0610 Gramm Fe_2O_3
entsprechend: 9,01% Fe

12,89% Fe_2O_3

2. Lösliches Eisen.

angewandt: 0,4310 Gramm trockene Kohle
gefunden: 0,0248 Gramm Fe_2O_3
entsprechend: 4,02% Fe

5,18% FeO

3. Sulfid-Schwefel.

Gesamt-Eisen: 9,01% Fe
Lösliches Eisen: 4,02% Fe
als Eisendisulfid vorhanden: 4,99% Fe
entsprechend: 10,72% FeS_2

5,73% S

4. Sulfatschwefelsäure.

angewandt: 0,4310 Gramm trockene Kohle (s. 2)
gefunden: 0,0449 Gramm $BaSO_4$
entsprechend: 1,43% S

3,57% SO_3

5. Gesamt-Schwefel.

angewandt: 0,9814 Gramm trockene Kohle
gefunden: 0,5938 Gramm $BaSO_4$
entsprechend: 8,31% S

6. Organischer Schwefel.

	%	%
Gesamt-Schwefel:		8,31
Sulfid-Schwefel:	5,73	7,16
Sulfat-Schwefel:	1,43	
Organisch gebundener Schwefel:		1,15 %

B. Braunkohle E.W. 433/34 der Zschornewitzer Elektrowerke.

Da diese Kohle vor dem Beuteln ebenfalls bei 105° im Kohlensäurestrom getrocknet werden mußte, beziehen sich die erhaltenen Resultate auf wasserfreie Kohle.

1. Gesamt-Eisen.

angewandt: 0,5192 Gramm trockene Kohle
gefunden: 0,0126 Gramm Fe_2O_3
entsprechend: 1,70% Fe

2,43% Fe_2O_3

2. Lösliches Eisen.

angewandt: 0,5806 Gramm trockene Kohle
gefunden: 0,0114 Gramm Fe_2O_3
entsprechend: 1,37% Fe

1,77% FeO

3. Sulfid-Schwefel.

Gesamt-Eisen: 1,70% Fe
Lösliches Eisen: 1,37% Fe
als Eisendisulfid vorhanden: 0,33% Fe
entsprechend: 0,70% FeS_2

0,37% S

4. Sulfatschwefelsäure.

angewandt: 0,5806 Gramm trockene Kohle (s. 2)
gefunden: 0,1096 Gramm $BaSO_4$
entsprechend: 2,59% S

6,47% SO_3

5. Gesamt-Schwefel.

angewandt: 1,0006 Gramm trockene Kohle
gefunden: 0,2491 Gramm $BaSO_4$
entsprechend: 3,42% S

6. Organischer Schwefel.

	%	%
Gesamt-Schwefel:		3,42
Sulfid-Schwefel:	0,37	2,96
Sulfat-Schwefel:	2,59	
Organisch gebundener Schwefel:		0,46 %

C. Oberbayerische Pechkohle der Bergwerksdirektion Hausham.

Die angewandte Durchschnittsprobe der lufttrockenen gebeutelten Pechkohle enthält noch 7,53% H_2O. Die hinter den Resultaten in Klammern beigefügten Zahlen sind die Werte, bezogen auf wasserfreie Kohle.

1. Gesamt-Eisen.

angewandt: 0,5746 Gramm lufttrockene Kohle
gefunden: 0,0120 Gramm Fe_2O_3
entsprechend: 1,46% Fe (1,58%)

2,09% Fe_2O_3 (2,26%)

2. Lösliches Eisen.

angewandt: 0,5300 Gramm lufttrockene Kohle
gefunden: 0,0026 Gramm Fe_2O_3
entsprechend: 0,34% Fe (0,37%)

0,44% FeO (0,48%)

3. Sulfid-Schwefel.

Gesamt-Eisen:	1,46% Fe	(1,58%)
Lösliches Eisen:	0,34% Fe	(0,37%)
als FeS_2 vorhanden:	1,12% Fe	(1,21%)
entsprechend:	2,40% FeS_2	(2,60%)
	1,28% S	(1,38%)

4. Sulfatschwefelsäure.

angewandt: 0,5300 Gramm lufttrockene Kohle (s. 2)
gefunden: 0,0910 Gramm $BaSO_4$

entsprechend:	2,36% S	(2,55%)
	5,89% SO_3	(6,37%)

5. Gesamt-Schwefel.

angewandt: 1,0010 Gramm lufttrockene Kohle
gefunden: 0,3574 Gramm $BaSO_4$
entsprechend: 4,90% S (5,30%)

6. Organischer Schwefel.

	%	%	%	%
Gesamt-Schwefel:			4,90	(5,30)
Sulfid-Schwefel:	1,28	(1,38)	3,64	(3,93)
Sulfat-Schwefel:	2,36	(2,55)		
Schwefel in organischer Bindung:			1,26	(1,37)

D. Braunkohle der „Grube Leopold A.-G."

Die angewandte gebeutelte Durchschnittsprobe enthält noch 19,26% Wasser.

1. Gesamt-Eisen.

angewandt: 0,7942 Gramm lufttrockene Kohle
gefunden: 0,0210 Gramm Fe_2O_3

entsprechend:	1,85% Fe	(2,29%)
	2,64% Fe_2O_3	(3,27%)

2. Lösliches Eisen.

angewandt:	0,8106 Gramm lufttrockene Kohle	
gefunden:	0,0182 Gramm Fe_2O_3	
entsprechend:	1,57% Fe	(1,94%)
	2,02% FeO	(2,50%)

3. Sulfid-Schwefel.

Gesamt-Eisen:	1,85% Fe	(2,29%)
Lösliches Eisen:	1,57% Fe	(1,94%)
als FeS_2 vorhanden:	0,28% Fe	(0,35%)
entsprechend:	0,60% FeS_2	(0,74%)
	0,32% S	(0,40%)

4. Sulfatschwefelsäure.

angewandt:	0,8106 Gramm lufttrockene Kohle (s. 2)	
gefunden:	0,0214 Gramm $BaSO_4$	
entsprechend:	0,36% S	(0,45%)
	0,90% SO_3	(1,12%)

5. Gesamt-Schwefel.

angewandt:	0,9942 Gramm lufttrockene Kohle	
gefunden:	0,2350	
entsprechend:	3,25% S	(4,03%)

6. Organischer Schwefel.

	%	%	%	%
Gesamt-Schwefel:			3,25	(4,03)
Sulfid-Schwefel:	0,32	(0,40)	0,68	(0,85)
Sulfat-Schwefel:	0,36	(0,45)		
in organischer Bindung:			2,57	(3,18)

Um die Bestimmungen des Sulfid-Schwefels, in obigen Beispielen jedesmal Bestimmung 1—3, zu vereinfachen, habe ich mich bemüht, eine direkte Bestimmungsmethode auf chemischem Wege zu finden. Dies ist auch nach einer Anzahl vergeblicher Versuche gelungen.

I. B. b.

Es ist eine Methode bekannt, nach der man den Schwefel unlöslicher Metallsulfide getrennt von dem gleichzeitig vorhandener Sulfate bestimmen kann.[1]) Sie beruht auf der Reduktion der Sulfide durch Zinn und Salzsäure.

In einem kleinen, durch ein Paraffinbad heizbaren Rohr wird die Substanz zersetzt, der entwickelte Schwefelwasserstoff in einem zweiten Rohr mit Wasser gewaschen, um Zinnchlorür zurückzuhalten, dann in einem mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung beschickte Vorlage geleitet. Der Schwefelwasserstoff wird hierdurch oxydiert zu Ammoniumdisulfid, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumsulfit und schließlich zu Ammoniumsulfat. Am Ende des Versuches wird auch das Waschgefäß erhitzt, um gelösten Schwefelwasserstoff auszutreiben. Der Inhalt der Vorlage wird dann in einem Becherglas langsam zum Sieden erhitzt, um noch vorhandene Thioschwefelsäure und schweflige Säure zu oxydieren. Die Schwefelsäure wird schließlich in üblicher Weise gewichtsanalytisch bestimmt.

Es wurden nun verschiedene Versuche mit dieser Methode gemacht, auch den Sulfid-Schwefel in Kohle zu bestimmen, unter Anwendung der schwefelreichsten der drei Kohlen, der englischen Uroz-Kohle.

Bei den Versuchen zeigte sich, daß die Kohle wegen ihrer schlechten Benetzbarkeit vor dem Versuch mit einigen Tropfen Alkohol benetzt werden mußte. Dann war auch eine Aenderung der Apparatur nötig, da beträchtliche Mengen Kohle aus dem Zersetzungsrohr in die Waschvorlage gerissen wurden. Es wurde zu einem Zersetzungskolben übergegangen, der ebenfalls durch ein kleines Paraffinbad erwärmt wurde. Außerdem trat jedesmal Erwärmung der Vorlage ein, so daß nie der Endpunkt der Reaktion bemerkt werden konnte, eine im Einleitungsrohr der Vorlage auftretende sehr schwache Gelbfärbung, durch in der Kälte intermediär gebildetes Ammoniumdisulfid. Deswegen mußte die Vorlage oft gewechselt oder

[1]) B. B. XXV, 2377.

aber der Versuch sehr lange ausgedehnt werden. Da auch ein großer Teil der Salzsäure in das Waschgefäß überdestillierte, selbst nach Aenderung der Apparatur, wurde mit der Temperatur nur noch bis 100° gegangen.

Die sehr schwankenden Resultate betrugen aber nur 25 bis 50% des vorhandenen Schwefels.

Versuche, an Stelle von Zinn das billigere Zinnchlorür zu benutzen, lieferten dieselben unbefriedigenden und stark untereinander abweichenden Resultate. Durch die zu schwache Reduktionswirkung wurde der Versuch auch zu lange ausgedehnt.

Um nun die günstigsten Versuchsbedingungen zu finden, führte ich die folgenden Bestimmungen mit reinem Pyrit aus, der aufs feinste in der Achatreibschale gepulvert war.

Eine vorher ausgeführte Schwefelbestimmung des Pyrits, nach Lösen im Salpeter-Salzsäure-Gemisch, ergab folgendes Resultat:

Angew.: 0,5048 gr FeS_2
gef. $BaSO_4$: 1,9482 gr
= 53,00% S
= 99,22% FeS_2

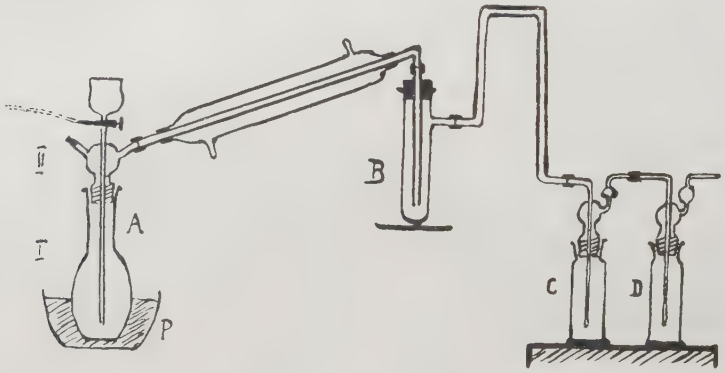
Außerdem wurde die bisherige Methode, um das Ende des Versuches besser feststellen zu können und die Schwefel-Bestimmung zu vereinfachen, dahin modifiziert, daß an Stelle der Wasserstoffsuperoxidlösung Cadmiumacetat und 10%ige Natriumacetatlösung vorgelegt wurde.

Da ein neuer Versuch nach vier Stunden noch nicht beendet war — eine erneut gewechselte Vorlage zeigte noch deutliche Gelbfärbung durch ausgeschiedenes Cadmiumsulfid — mußte die Substanz in noch feinerer Verteilung angewandt werden. Zu diesem Zweck wurde der Pyrit gebeutelt. Außerdem wurde, um den Versuch abzukürzen, mit der Temperatur des Paraffinbades höher gegangen und als Verbindungsrohr zwischen Kolben und Waschgefäß ein kleiner Kühler mit weitem Rohr genommen.

20 Gramm pulverisiertes Zinn (Stannum met. pur. pulo Merck) wurden in den Kolben A gegeben (siehe Abbildung), dann 0,2000 Gramm Pyrit, in Staniol gewickelt, zugegeben.

Das kleine Waschgefäß B wurde halb mit Wasser gefüllt.

Die Vorlagen C und D wurden mit der berechneten Menge Cadmiumacetatlösung beschickt und bis zur Hälfte mit 10%iger Natriumacetatlösung aufgefüllt.



A I: Zersetzungskolben
II: Aufsatz
P Paraffinbad
B: Waschgefäss
C, D: Vorlagen

Das mit Schliff versehene Aufsatzstück II des Zersetzungskolbens A ist mit einem Trichter versehen, dessen Rohr bis auf den Boden des Kolbens reicht; verschlossen ist er durch einen Dreiweghahn, der es gestattet, Salzsäure zugeben zu können, anderseits Wasserstoff aus einer Bombe einzuleiten. Der Aufsatz trägt außerdem einen kleinen mit Kork verschließbaren Stutzen, durch den man die Möglichkeit hat, Zinn nachzufüllen. Endlich ist noch das Ableitungsrohr angebracht, das mit dem Kühler verbunden wird.

Nachdem der Kolben, wie oben beschrieben, beschickt war, wurden schnell 100 Kubikzentimeter konzentrierte Salzsäure eingegossen und II mit I verbunden. Es begann sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, die die Luft aus der Apparatur verdrängte. Nach zirka 1—2 Minuten war die Zinn-

Kapsel gelöst und die Reduktion begann, was man an der bald in C auftretenden Gelbfärbung und Fällung von Cadmiumsulfid bemerkte. Nun wurde das Paraffinbad P auf 120 bis 130° erwärmt. Als nach etwa einer Stunde die Reaktion etwas nachließ, wurde aus der Bombe ein schwacher Wasserstoffstrom hindurchgeschickt. Da eine verhältnismäßig große Menge Pyrit angewandt worden war, war die Zersetzung erst nach reichlich zwei Stunden beendet. Zur Kontrolle wurde Vorlage D, die bisher vollkommen farblos geblieben war, an Stelle von C angebracht und der Versuch noch eine Viertelstunde lang fortgesetzt, ohne daß eine weitere Fällung von Cadmiumsulfid zu bemerken war.

In diesem Falle wurde nun, um die Umsetzung von Cadmiumsulfid mit Kupfersulfat zu Kupfersulfid zu prüfen, das Cadmiumsulfid abgesaugt, getrocknet und gewogen:

$$CdS = 0{,}4770 \text{ Gramm}$$

Dann wurde der Niederschlag einige Zeit auf dem Wasserbade mit Natriumacetatlösung erwärmt und nun erst mit wenigen Tropfen einer 10%igen Kupfersulfatlösung umgesetzt.

Bei weiteren Versuchen wurde das Kupfersulfid quantitativ in ein Becherglas gespült und sofort mit Kupfersulfat in Kupfersulfid umgesetzt.

Bei kurzem Erwärmen setzte es sich ab und konnte gut filtriert werden. Dabei war selbstverständlich die größte Vorsicht zu beachten, um eine Oxydation zu Kupfersulfat zu vermeiden, was sonst beim Nachwaschen mit Wasser Verluste zur Folge gehabt hätte. — Es muß daher immer darauf geachtet werden, daß der Trichter gefüllt bleibt. — Das Kupfersulfid wurde dann naß im schrägliegenden Porzellantiegel verascht, vor dem Gebläse geglüht und als Kupferoxyd bestimmt:

gefunden: 0,2625 gr CuO
$= 0{,}1058$ gr S
$= 52{,}90$ % S
$= 98{,}99$ % FeS_2 *)

*) Faktor für $FeS_2 = CuO \times 0{,}7542$.

Der Schwefelgehalt des Pyrit wurde oben zu 53,00% bestimmt (s. S. 23).

Durch Anwendung des Faktors

$$\frac{S}{CuO} = 0{,}4030 \text{ oder log. } \frac{S}{CuO} = 0{,}60535-1$$

kann man aus dem gefundenen Wert für Kupferoxyd sofort den Schwefel in Gramm berechnen.

Mit diesem Versuch ist also auch gezeigt worden, daß die Umsetzung von Cadmiumsulfid zu Kupfersulfid eine quantitative ist: Den oben bestimmten 0,4770 Gramm Cadmiumsulfid entsprechen theoretisch 0,2627 gr. Kupferoxyd.

Außer dieser gravimetrischen ist nun auch eine titrimetrische Bestimmung des entwickelten Schwefelwasserstoffes möglich.

Man beschickt die beiden Vorlagen an Stelle von Cadmiumacetat mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung, die man gegen $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung eingestellt hat, und titriert nach dem Versuch, das gemäß der Gleichung $H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$ unverbrauchte Jod zurück. Es ist bei diesem Versuch ein möglichst großes Volumen Jodlösung vorzulegen, um die Schwefelwasserstoff-Konzentration in der Lösung möglichst niedrig zu halten. Trotzdem scheidet sich aber oft noch Schwefel in großen Flocken ab, schließt dabei Jod mit ein und entzieht dieses dann der Titration. Eingeschlossenes Jod erkennt man jedoch an der braunen Färbung der Flocken. In diesem Falle titriert man wie gewöhnlich mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung zurück, bringt dann mit einem Glasstab die Flocken in ein kleines Gläschen und schüttelt sie längere Zeit mit wenig Schwefelkohlenstoff aus; wodurch das Jod wieder mit violetter Farbe in Lösung geht, das nun ebenfalls noch zurücktitriert werden muß.

Stärke der angewandten Jodlösung.

25,00 Kubikzentimeter Jodlösung verbrauchen 38,00 Kubikzentimeter der $\frac{n}{10}$ der Natriumthiosulfatlösung, von der 1 Ku-

bikzentimeter 0,008553 gr Jod entspricht. 1 Kubikzentimeter der Jodlösung ist also gleich 1,52 Kubikzentimeter der $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung, gleich 0,013 gr Jod. Der Faktor der angewandten Thiosulfatlösung ist 0,658.

Schwefelbestimmung in reinem Pyrit:

Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie oben. Angewandt wurden 0,0504 Gramm Pyrit, 10 Gramm Zinn, zirka 3 Gramm Zinnfolie und 100 Kubikzentimeter konzentrierte Salzsäure. Die erste Vorlage wurde beschickt mit 25 Kubikzentimeter Jodlösung, die zweite mit 10. Mit der Temperatur des Paraffinbades wurde bis 130° gegangen. Dauer des Versuches 45 Minuten, dann wurde Vorlage 2 an Stelle von 1 gebracht und der Versuch noch eine Viertelstunde fortgesetzt. Der Inhalt der zweiten Vorlage wurde zurücktitriert wobei 14.80 Kubikzentimeter Thiosulfatlösung verbraucht wurden, ein Beweis, daß aller Schwefelwasserstoff übergegangen war. Die erste Vorlage verbrauchte 13,70 Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat:

Angewandte Jodlösung: 35,00 cm³, verbrauchte $Na_2S_2O_3$-lösung : 28,50

$$28{,}50 \times 0{,}658 = 18{,}75 \text{ cm}^3$$

verbrauchte Jodlösung = 16,25 cm³
entsprechend : 0,21125 gr J
: 0,02669 gr S
= 52,96 % S

Faktor für FeS_2 = J × 0,2364 . . . . = 99,05 % FeS_2

Wirklicher Schwefelgehalt (s. o.) 53,00 %.

Anwendung dieser Reduktionsmethode zur Sulfid-Schwefel-Bestimmung in Kohle.

Dazu mußte erst das Verhalten des organischen Schwefels, bei Anwendung dieser Methode, geprüft werden.

Zu diesem Zweck wurden nach Dennstedt[1]) 5,00 gr Uroz-Kohle (getr. bei 105° im Kohlensäurestrom) in einem mit Steigrohr versehenen Rundkölbchen 20 Minuten lang mit 50 cm³ Pyridin ausgekocht, um den größten Teil der organischen Verbindungen, also auch den organisch gebundenen Schwefel, in Lösung zu bringen. Die stark dunkelbraun gefärbte Lösung wurde abfiltriert und mit 200 cm³ Pyridin nachgewaschen, das Pyridin dann bei 150° im Paraffinbad im Vakuum aus dem Zersetzungskolben abdestilliert, und zwar bis zur völligen Trockene, da die dann folgende Reduktion mit Zinn und Salzsäure infolge zu heftigen Schäumens sonst nicht ausführbar ist. Der trockene Rückstand wurde darauf in bekannter Weise mit 20 gr Sn und 100 cm³ konz. Salzsäure zersetzt. In den Vorlagen, die mit Cadmiumacetat beschickt waren, war nach zweistündigem Versuche nur eine schwache Gelbfärbung zu beobachten.

Es wurden erhalten : 0,0030 gr CuO
entspr. : 0,00121 gr S
: 0,02% S

Hingegen enthielt die trockene Uroz-Kohle 1,29% S in organischer Verbindung.

Zu dem gleichen Nachweis, daß der organische Schwefel nicht mit reduziert wird, wurden 5,00 gr lufttrockene Kohle der Grube Leopold angewandt, da sie sich durch einen sehr hohen Gehalt an organischem Schwefel auszeichnet. Wie oben wurde die Kohle mit Pyridin ausgekocht und weiter verarbeitet. Ein äußerst schwacher gelblicher Beschlag im Einleitungsrohr der ersten Vorlage ergab nach der Umsetzung

0,0010 gr CuO
entspr. : 0,01% S

während die Kohle 2,57% organischen Schwefel enthält.

Nachdem so gezeigt worden ist, daß der organische Schwefel nicht mit reduziert wird, soll die Reinheit des zur Reduktion angewandten Zinns noch direkt nachgewiesen werden. Die übliche Menge von 20 gr feinem Zinn und 3 gr Zinn-

[1]) Ztschr. für angew. Chemie 21, 1833 (1908).

folie ergaben nach Behandlung mit 100 cm^3 konz. Salzsäure einen kaum bestimmbaren Niederschlag von

0,0002 gr CuO

Bei weiteren Untersuchungen wurde eine Beobachtung gemacht, auf die an dieser Stelle hingewiesen werden muß. Bei verschiedenen blinden Versuchen mit Jod und Wasserstoff trat jedesmal ein Jodverbrauch ein, der zwischen 1 und 3 cm^3 $\frac{n}{10}$ Lösung schwankte und auf eine Verunreinigung durch Arsenwasserstoff hindeutete. Bei 1½stündigem Durchleiten von Wasserstoff durch ein Marsh'sches Rohr konnte auch wirklich ein unzweideutiger As-Gehalt des elektrolytischen Bombenwasserstoffs nachgewiesen werden. Die Hauptursache des Jodverbrauchs lag aber an dem sehr schnellen Tempo, in dem das Gas durch die Vorlagen geschickt wurde. Durch einen Versuch konnte ich mich davon überzeugen, daß sogar bei sehr schnellem Durchleiten von Luft ein fast gleicher Jodverbrauch eintrat, ein Zeichen dafür, daß Jod aus der Vorlage heraussublimierte.

Es ist also bei den Reduktionsversuchen, bei denen $\frac{n}{10}$ Jodlösung vorgelegt wird, unbedingt darauf zu achten, daß das Blasentempo beim Nachspülen mit Wasserstoff so reguliert wird, daß man die Blasen noch bequem zählen kann. Dauer des Durchleitens eine Viertelstunde. Ein unter diesen Bedingungen ausgeführter blinder Versuch zeigte einen Jodverbrauch von 0,1 cm $\frac{n}{10}$ Lösung, ein Fehler, der auf das Resultat ohne Einfluß ist. — Aus obiger Feststellung von Arsen ist außerdem ersichtlich, daß der jeweils zu verwendende Bombenwasserstoff auf sein Reduktionsvermögen durch evtl. beigemischte Verunreinigungen zu prüfen und gegebenenfalls eine Korrektur anzubringen ist.

Es konnte nun nach diesen Feststellungen zur Sulfidschwefel-Bestimmung in der Uroz-Kohle übergegangen werden. Anfänglich schwankende Resultate lagen auch hier an der ungleichmäßigen Verteilung des Pyrits in der Kohle, so daß

also jede zu untersuchende Kohle vorher gebeutelt werden muß (s. I B. a.)

Die endgültige Ausführung des Reduktionsversuches sei hier nochmals kurz zusammengefaßt:

In die beiden Vorlagen gibt man einen Ueberschuß von Cadmiumacetat und füllt sie bis zur Hälfte mit 10%iger Natriumacetatlösung auf. Das Waschgefäß füllt man zur Hälfte mit Wasser. 1 gr der gebeutelten Kohle wird auf ein doppeltes Staniolblatt von zirka 3 gr gegeben. Man benetzt die Kohle mit wenig Alkohol, drückt die Zinnfolie allseitig fest um die Kohle zusammen und läßt diese Kapsel in den Zersetzungskolben gleiten, den man vorher mit 20 gr feingepulvertem Zinn beschickt hat. Man gießt nun 100 cm^3 konz. Salzsäure in den Kolben und verbindet diesen schnell mit dem sonst völlig verschlossenen Aufsatz, der bereits mit der zusammengebauten Apparatur verbunden ist. Sofort beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung und nach 1—2 Minuten ist die Zinnkapsel gelöst und die Reduktion des FeS_2 der Kohle beginnt. Wenn nach ca. 20 Minuten die Entwicklung nachläßt, stellt man das Paraffinbad P unter den Kolben und erhitzt es langsam auf 130°, bis die Salzsäure zu sieden beginnt, was ca. 15 Minuten dauern soll. Das Paraffinbad wird jetzt entfernt und 15 Minuten lang ein langsamer Wasserstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Nach Beendigung des Versuches spült man den Inhalt der Vorlagen in ein Becherglas, versetzt mit wenigen Tropfen einer 10%igen Kupfersulfatlösung und kocht einmal auf. Das umgesetzte Kupfersulfid wird unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßnahmen filtriert und gewaschen, das CuS stark geglüht und als CuO bestimmt.

A. Englische „Uroz"-Kohle.

1. vorgelegt wurde Cadmiumacetatlösung.

angewandt: 0,4169 Gramm Kohle bei 105° im Kohlensäurestrom getrocknet

gefunden: 0,0592 Gramm CuO

entsprechend: 0,02386 Gramm S

5,72% S.

2. angewandt: 0,9878 Gramm trockene Kohle
gefunden: 0,1386 Gramm CuO
entsprechend: 0,05586 Gramm S
5,65% S

3. vorgelegte Jodlösung: 60,00 cm³
angewandt: 0,8416 Gramm trockene Kohle.

Zurücktitriert: $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$: 46,55 cm³

$46{,}55 \times 0{,}658 = 30{,}63$ cm³

verbrauchte Jodlösung: 29,37 cm³
entsprechend: 0,3818 Gramm J
0,04824 Gramm S
5,73% S

B. Zschornewitzer Braunkohle:

1. vorgelegt: Cadmiumacetatlösung*)
angewandt: 1,6916 Gramm trockene Kohle
gefunden: 0,0160 Gramm CuO
entsprechend: 0,006449 Gramm S
0,38% S

2. vorgelegte Jodlösung 35,00 cm³
angewandt: 1,4356 Gramm trockene Kohle

zurücktitriert: $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$: 47,50 cm³

$47{,}50 \times 0{,}658 = 31{,}25$ cm³

verbrauchte Jodlösung 3,75 cm³
entsprechend: 0,04875 Gramm J
0,006159 Gramm S
0,43% S

*) Bei allen Versuchen wurden die Vorlagen mit je 5 Kubikzentimeter Cadmiumacetatlösung beschickt und bis zur Hälfte mit 10%iger Natriumacetatlösung aufgefüllt. Die Cadmiumacetatlösung enthielt auf 10 Kubikzentimeter 1 Gramm Cadmium.

C. Oberbayerische Pechkohle.

1. vorgelegt: Cadmiumacetatlösung:
   angewandt: 2,0008 Gramm lufttrockene Kohle
   gefunden: 0,0622 Gramm CuO
   entsprechend: 0,02509 Gramm S
   1,25 % S
   (1,35 %)

2. vorgelegte Jodlösung 45,00 cm³
   angewandt: 2,0002 Gramm lufttrockene Kohle
   zurücktitriert: $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$: 44,15 cm³
   44,15 × 0,658 = 29,05 cm³
   verbrauchte Jodlösung 15,95 cm³
   entsprechend: 0,20735 Gramm J
   0,02620 Gramm S
   1,31 % S

D. Braunkohle „Grube Leopold".

1. vorgelegt: Cadmiumacetatlösung:
   angewandt: 1,0082 Gramm lufttrockene Kohle
   gefunden: 0,0084 Gramm CuO
   entsprechend: 0,34 % S
   (0,42 %)

2. vorgelegte $\frac{n}{10}$ Jodlösung: 20,60 cm³
   angewandt: 2,0170 Gramm lufttrockene Kohle
   zurücktitriert mit $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$: 15,80 cm³
   Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Jod-Lösung 4,80 cm³
   entsprechend: 0,2624 Gramm J
   0,007884 Gramm S
   0,39 % S
   (0,48 %)

Ein Vergleich der durch diese vereinfachte direkte Bestimmung erhaltenen Werte mit den durch das indirekte Verfahren berechneten zeigt die Genauigkeit und gute Anwendbarkeit der neuen Methode.

Während man zur indirekten Berechnung des Sulfidschwefels zwei zeitraubende Bestimmungen nötig hat: 1. Veraschung der Kohle im Sauerstoffstrom, Extraktion der Asche mit Salzsäure, Fällung des Fe getrennt von Al und Bestimmung als Fe_2O_3; 2. Halbstündige Extraktion der Kohle mit verdünnter Salzsäure, getrennte Fällung von Fe neben evtl. vorhandenem Al und Bestimmung als Fe_2O_3, hat man jetzt die Möglichkeit, diese ganze Bestimmung in erheblich kürzerer Zeit durchzuführen. Der zirka einstündigen Reduktion folgt die Umsetzung zu CuS und Bestimmung als CuO. Noch schneller auszuführen ist die Bestimmung von Jod, man ersieht aber aus den stets etwas höher ausgefallenen Werten, entsprechend der oben angegebenen Fehlerquelle durch Wegsublimieren von Jod, daß der gravimetrischen Bestimmung der Vorzug zu geben ist. In der folgenden Bestimmung der mineralischen Substanzen in der ursprünglichen Kohle, der sogenannten „wahren Asche", sind daher auch diese Werte für den Sulfidschwefel eingesetzt worden.

Prozentgehalt des Sulfid-Schwefels.

Kohle	Indirekte Methode	Direkte Methode	
		gravimetrische Bestimmung	titrimetrische Bestimmung
A	5,73	5,72 5,65	5,73
B	0,37	0,38	0,43
C	1,28 (1,38)	1,25 (1,35)	1,31 (1,62)
D	0,32 (0,40)	0,34 (0,42)	0,39 (0,48)

Berechnung des „wirklichen Aschengehaltes" von Braunkohlen:

I. C.

Die Bestimmung der verschiedenen Bindungsformen des Schwefels, die im vorhergehenden besprochen worden ist,

spielt eine sehr wichtige Rolle bei der Bestimmung des „wirklichen Aschengehaltes" von Kohlen.

Das, was im allgemeinen bei Kohlenuntersuchungen als Asche angegeben wird, also der Glührückstand, ist nicht identisch mit dem wahren Gehalt der ursprünglichen Kohle an mineralischen Substanzen. Gewöhnlich ist der durch Veraschen erhaltene Glührückstand um 1—2%, oft aber auch noch erheblich niedriger oder auch höher infolge verschiedener Veränderungen hinsichtlich der Zusammensetzung und damit auch der Gewichtsmenge der mineralischen Bestandteile.

Als erster hat F. Weisser[1]) auf diese Tatsache hingewiesen, doch erstrecken sich seine Untersuchungen nur auf Steinkohle und Koks, während in der Braunkohle die Verhältnisse noch etwas anders liegen, durch das Vorhandensein von Sulfatschwefel, der in der Steinkohle fast nie zu finden ist.

An Mineralbestandteilen kommen hauptsächlich in der Braunkohle vor:

Silikate von: Al_2O_2, MnO, CaO, MgO, K_2O, Na_2O.
Carbonate: $CaCO_3$ (neben $MgCO_3$ und $FeCO_3$).
Eisenkies: FeS_2.
Sulfate: $CaSO_4$, $FeSO_4$, Na_2SO_4.
Eisenoxydul: in löslicher Form.
Kochsalz: nur selten in größerer Menge.

Folgende Veränderungen können nun bei der Veraschung auftreten:

Eine Gewichtsabnahme:

a. Die Carbonate werden mehr oder weniger zersetzt, d. h. CO_2 wird abgespalten, je nach der Art der Veraschung über freier Flamme, im Sauerstoffstrom oder im Muffelofen. Dadurch wird $CaCO_3$ in CaO übergeführt, es tritt also eine Veränderung des Aequivalentgewichtes im Verhältnis 100 : 56 ein.

b. Der Eisenkies wird zu Fe_2O_3 oxydiert, unter Entweichen von SO_3. Das Eisendisulfid verändert sich bei der Oxydation

[1]) Chem. Ztg. 36, 757 (1912).

zu Fe_2O_3 im Verhältnis 240 : 159. Noch stärker ist die Gewichtsabnahme beim Uebergang von 2 $FeSO_4$ in Fe_2O_3: 302 : 159.

Je höher die Veraschungstemperatur ist, um so größer wird also die Gewichtsabnahme werden. Dem steht gegenüber:

Eine Gewichtszunahme:

1. Das lösliche Eisenoxydul wird zu Fe_2O_3 oxydiert, bedingt also eine Gewichtszunahme im Verhältnis: 143 : 159.

2. Es wird SO_3 aufgenommen, das sich bei der Oxydation von FeS_2 und $FeSO_4$ bildet, es kann aber auch aus dem Leuchtgas herstammen, wenn über freier Flamme verascht wird. Diese Gewichtszunahme reicht im allgemeinen nicht aus, den durch Weggang der Kohlensäure entstehenden Gewichtsverlust auszugleichen. Je mehr Carbonate in der Kohle sind, um so stärker basisch muß die Asche durch das gebildete Calciumoxyd werden; also auch um so mehr befähigt, Schwefelsäureanhydrid aufzunehmen.

Die anderen Bestandteile bleiben unverändert.

Die Differenz bei der Bestimmung der Asche und des „wirklichen Aschegehaltes" erklärt sich aus der Gesamtheit der genannten chemischen Reaktionen.

Außer den schon oben besprochenen Bestimmungen des Gesamt-Eisens, des löslichen Eisens, des Eisenkieses und der Sulfatschwefelsäure sind zur Durchführung dieser Berechnung noch folgende Bestimmungen nötig:

1. Aschenbestimmung durch Glühen im Sauerstoffstrom.

Diese kann an I B a 1. angeschlossen werden und geschieht durch Zurückwägen des Schiffchens mit der Asche, vor ihrer Extraktion mit HCl.

2. Bestimmung des SO_3-Gehaltes der Asche.

Die Bestimmung der Asche kann ebenfalls im Anschluß an die Gesamt-Eisen-Bestimmung durchgeführt werden (s. I B a 1.) Nach Abfiltrieren des mit NaOH gefällten Eisens

wird das alkalische Filtrat mit HCl angesäuert und die Schwefelsäure in bekannter Weise mit $BaCl_2$ gefällt.

3. Bestimmung der gebundenen Kohlensäure.

Ca. 2 gr lufttrockene Kohle werden in einem kleinen 50-cm^3-Rundkölbchen genau gewogen, mit einigen Tropfen Alkohol benetzt. Das Kölbchen wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein mit Hahn versehener Trichter bis auf den Boden geführt ist, während ein durch die andere Oeffnung gestecktes, rechtwinklig gebogenes Kapillarrohr die Verbindung mit einer Bunte bürette herstellt, die als Sperrflüssigkeit Quecksilber enthält. Mittels der Niveaukugel evakuiert man das Kölbchen möglichst und gibt dann durch den kleinen Trichter 30 cm^3 HCl (1 : 1) hinzu. Mit kleiner Flamme erhitzt man jetzt bis zum beginnenden Sieden, wobei alles CO_2 entweicht und in die Bürette gelangt, in der man durch Senken der Niveaukugel Unterdruck erzeugt hat. Man kühlt das Kölbchen ab und gibt durch den Trichter Quecksilber zu, um alle CO_2 in die Bürette überzudrücken, bis die Verbindungskapillare mit Flüssigkeit gefüllt ist. Jetzt schließt man den Dreiweghahn der Bürette, löst die Verbindung mit dem Kölbchen und bringt an seine Stelle eine Hempelsche mit Kalilauge gefüllte Pipette. Nach Ablesen des Gesamt-Volumens, Luft und CO_2, drückt man das Gasgemisch in die Pipette, läßt CO_2 absorbieren, drückt den Gasrest wieder zurück und erhält nach dem Ablesen aus der Differenz das Volumen der CO_2. Dieses wird auf Normalverhältnisse umgerechnet, woraus man dann den Prozentgehalt berechnen kann.

Nun hat man alle Daten zur Berechnung des „wirklichen Aschegehaltes": Von dem gefundenen Aschenwert (Glührückstand) zieht man das Gesamt-Eisen als Fe_2O_3 sowie die in der Asche gefundene Schwefelsäure als SO_3 ab und erhält so als Differenz den Gehalt an SiO_2, Al_2O_3, CaO und sonstigen feuerbeständigen Basen. Man zählt dagegen zu: Die in der Kohle ursprünglich enthaltene Sulfatschwefelsäure als SO_3, die Kohlensäure als CO_2, das Eisendisulfid als FeS_2 und das lösliche Eisenoxydul als FeO.

Der „wirkliche Aschengehalt“ ist also = Asche — Ges.-Fe_2O_3 — SO_3 in der Asche

+ SO_3 + CO_2 + FeS_2 + FeO in der Kohle.

In den unter I B. angewandten Kohlen soll der „wirkliche Aschengehalt“ bestimmt werden:

A. Englische Braunkohle „Uroz“:

1. Asche (Glührückstand):
   angewandt: 0,4734 Gramm trockene Kohle (s. I B a)
   gefunden: 0,1012 Gramm Asche
   entsprechend: 21,38% Asche.

2. SO_3 der Asche:
   angewandt: 0,4734 Gramm trockene Kohle (s. I B a)
   gefunden: 0,0524 Gramm $BaSO_4$
   entsprechend: 3,79% SO_3.

3. Gebundene Kohlensäure:
   angewandt: 1,7366 Gramm trockene Kohle
   abgel. Vol.: 20,9 cm^3 CO_2 bei 743,5 mm u. 24,1 ° C
   korrig. Vol.: 18,79 cm^3 CO_2
   entsprechend: 0,03689 Gramm CO_2
   2,12% CO_2.

Aus obigen und den unter I B. a und c ausgeführten Bestimmungen lassen sich die in der Kohle ursprünglich vorhandenen anorganischen Bestandteile wie folgt berechnen:

Schwefel ist in trockener Kohle vorhanden:

	%	%
als Sulfid-Schwefel (s. I B b) . . .	5,69 entspr.:	10,64 FeS_2
	(indirekt:	10,69 FeS_2)
als Sulfat-Schwefel	1,43 entspr.:	3,57 SO_3
als organisch gebundener Schwefel	1,19	
Gesamt-Schwefel	8,31	

Ferner wurden gefunden in 100 Teilen wasserfreier Kohle:

	%		%
Eisenkies	10,64		
Gesamteisen	9,01	entspr.:	12,88 Fe_2O_3
Lösliches Eisen	4,02	entspr.:	5,18 FeO
Sulfatschwefelsäure (SO_3) . . .	3,57		
Gebundene Kohlensäure . . .	2,12		
Asche	21,38		
SO_3 der Asche	3,79		

Auf 100 Teile wasserfreie Kohle kommen:

Nach Veraschung		Ursprünglich vorhandene Mineralsubstanz		
%		in % der Kohle		in % der Summe aller Mineralsubstanzen
Fe_2O_3	= 12,88	Eisendisulfid (FeS_2)	= 10,64	40,580
SO_3	= 3,79	Lösl. Eisenoxydul (FeO)	= 5,18	19,756
SiO_2 u. Basen:	= 4,71	Sulfatschwefelsäure (SO_3)	= 3,57	13,615
		Geb. Kohlensäure (CO_2)	= 2,12	8,086
		SiO_2 und Basen	= 4,71	17,963
Summe: Asche	= 21,38	Mineralsubstanz	= 26,22	100,000

Bei dieser Kohle beträgt also die Differenz zwischen dem „wirklichen Aschengehalt“ und der durch Glühen bestimmten Asche

+ 4,84%.

B. Zschornewitzer Braunkohle.

1. Asche (Glührückstand):
   angewandt: 0,5192 Gramm trockene Kohle (s. I B a)
   gefunden: 0,0530 Gramm Asche
   entsprechend: 10,21% Asche.

2. SO_3 der Asche:
   angewandt: 0,5192 Gramm trockene Kohle (s. I B a)
   gefunden: 0,0580 Gramm $BaSO_4$
   entsprechend: 3,83% SO_3.

3. Gebundene Kohlensäure:
angewandt: 1,6730 Gramm trockene Kohle
abgel. Vol.: 2,2 cm³ CO_2 bei 743,5 mm u. 20,1 ° C
korrig. Vol.: 2,005 cm³ CO_2
entsprechend: 0,003936 Gramm CO_2
0,24% CO_2.

Berechnung der anorganischen Bestandteile der ursprünglichen Kohle (s. I B a):

Prozentgehalt des Schwefels in wasserfreier Kohle:

	%	%
als Sulfid-Schwefel (s. I B b) . . .	0,38	entspr.: 0,71 FeS_2 (indirekt: 0,92 FeS_2)
als Sulfat-Schwefel	2,59	entspr.: 6,47 SO_3
in Form von organischem Schwefel	0,45	
Gesamt-Schwefel	3,42	

In 100 Teilen der trockenen Kohle wurden gefunden:

	%	%
Eisenkies	0,71	
Gesamteisen	1,70	entspr.: 2,43 Fe_2O_3
Lösliches Eisen	1,37	entspr.: 1,77 FeO
Sulfatschwefelsäure (SO_3) . . .	6,47	
Gebundene Kohlensäure	0,24	
Asche	10,21	
SO_3 der Asche	3,83	

Auf 100 Teile wasserfreie Kohle kommen:

Nach Veraschung		Ursprünglich vorhandene Mineralsubstanz		
%		in % der Kohle		in % der Summe aller Mineralsubstanzen
Fe_2O_3	= 2,43	Eisendisulfid (FeS_2)	= 0,71	5,404
SO_3	= 3,83	Lösl. Eisenoxydul (FeO)	= 1,77	13,470
SiO_2 und Basen	= 3,95	Sulfatschwefelsäure (SO_3)	= 6,47	49,238
		Geb. Kohlensäure (CO_2)	= 0,24	1,827
		SiO_2 und Basen	= 3,95	30,061
Summe: Asche	= 10,21	Mineralsubstanz	= 13,14	100,000

Die Differenz zwischen wirklich vorhandener mineralischer Substanz und Glührückstand beträgt bei dieser Kohle

+ 2,93%.

C. Oberbayerische Pechkohle.

1. Asche (Glührückstand):
   angewandt: 0,5746 Gramm lufttrockene Kohle (s. I B a)
   gefunden: 0,0514 Gramm Asche
   entsprechend: 8,95% Asche (9,68%)

2. SO_3 der Asche:
   angewandt: 0,5746 Gramm lufttrockene Kohle (s. I B a)
   gefunden: 0,0454 Gramm $BaSO_4$
   entsprechend: 2,71% SO_3 (2,93%).

3. Gebundene Kohlensäure:
   angewandt: 2,0060 Gramm lufttrockene Kohle
   abgel. Vol.: 10,5 cm^3 CO_2 bei 743,5 mm und 21,0° C
   korrig. Vol.: 9,538 cm^3 CO_2
   entsprechend: 0,01873 Gramm CO_2
   0,01873 % CO_2 (1,01%).

Berechnung der in der Kohle ursprünglich vorhandenen anorganischen Bestandteile (s. I B a).

Der Schwefel befindet sich in trockener Kohle:

	%		%	
als Sulfid-Schwefel (s. I B b) . .	1,35	entspr.:	2,53	FeS_2
		(indirekt:	2,60	FeS_2)
als Sulfat-Schwefel	2,55	entspr.:	6,37	SO_3
in organischer Bindung	1,40			
Gesamt-Schwefel	5,30			

In 100 Teilen der wasserfreien Kohle wurden gefunden:

	%		%	
Eisenkies	2,53			
Gesamteisen	1,58	entspr.:	2,26	Fe_2O_3
Lösliches Eisen	0,37	entspr.:	0,48	FeO
Sulfatschwefelsäure (SO_3) . . .	6,37			
Gebundene Kohlensäure	1,01			
Asche	9,68			
SO_3 der Asche	2,93			

Auf 100 Teile wasserfreie Kohle kommen:

Nach Veraschung		Ursprünglich vorhandene Mineralsubstanz		
%		in % der Kohle		in % der Summe aller Mineralsubstanzen
Fe_2O_3	= 2,26	Eisendisulfid (FeS_2)	= 2,53	17,014
SO_3	= 2,93	Lösl. Eisenoxydul (FeO)	= 0,48	3,228
SiO_2 und Basen	= 4,49	Sulfatschwefelsäure (SO_3)	= 6,37	42,838
		Geb. Kohlensäure (CO_2)	= 1,01	6,792
		SiO_2 und Basen	= 4,49	30,128
Summe: Asche	= 9,68	Mineralsubstanz	= 14,88	100,000

Bei der bayerischen Pechkohle ist der „wahre Aschegehalt" also ebenfalls höher als der Glührückstand, und zwar beträgt die Differenz

+ 5,20%.

D. Braunkohle der Grube Leopold.

1. Asche (Glührückstand):
   angewandt: 0,7942 Gramm lufttrockene Kohle (s. I B a)
   gefunden: 0,0664 Gramm Asche
   entsprechend: 8,36 % Asche (10,35%).

2. SO_3 der Asche:
   angewandt: 0,7942 Gramm lufttrockene Kohle (s. I B a)
   gefunden: 0,0904 Gramm $BaSO_4$
   entsprechend: 3,90% SO_3 (4,82%).

3. Gebundene Kohlensäure:
   angewandt: 2,0044 Gramm lufttrockene Kohle
   abgel. Vol.: 0,6 cm^3 CO_2 bei 748 mm und 15,4° C
   korrig. Vol.: 0,559 cm^3 CO_2
   entsprechend: 0,0011 Gramm CO_2
   0,05% CO_2 (0,06%).

Berechnung der in der Kohle ursprünglich vorhandenen anorganischen Bestandteile (s. I B a):

Schwefelgehalt in wasserfreier Kohle:

	%	%
Sulfid-Schwefel (s. I B b) . . .	0,42	entspr.: 0,79 FeS_2 (indirekt: 0,75 FeS_2)
Sulfat-Schwefel	0,45	entspr.: 1,12 SO_3
organisch gebundener Schwefel .	3,16	
Gesamt-Schwefel	4,03	

In 100 Teilen der wasserfreien Kohle wurden gefunden:

	%	%
Eisenkies	0,79	
Gesamteisen	2,29	entspr.: 3,27 Fe_2O_3
Lösliches Eisen	1,94	entspr.: 2,50 FeO
Sulfatschwefelsäure (SO_3) . . .	1,12	
Gebundene Kohlensäure	0,06	
Asche	10,35	
SO_3 der Asche	4,82	

Auf 100 Teile wasserfreie Kohle kommen:

Nach Veraschung		Ursprünglich vorhandene Mineralsubstanz		
%		in % der Kohle		in % der Summe aller Mineralsubstanzen
Fe_2O_3	= 3,27	Eisendisulfid (FeS_2)	= 0,79	11,739
SO_3	= 4,82	Lösl. Eisenoxydul (FeO)	= 2,50	37,147
SiO_2 und Basen	= 2,26	Sulfatschwefelsäure (SO_3)	= 1,12	16,642
		Geb. Kohlensäure (CO_2)	= 0,06	0,892
		SiO_2 und Basen	= 2,26	33,580
Summe: Asche	= 10,35	Mineralsubstanz	= 6,73	100,000

Bei dieser Kohle haben wir den Fall, daß die Asche, durch Glühen im Sauerstoffstrom, einen höheren Wert liefert, als die Summe der mineralischen Bestandteile. Es liegt das daran, daß aus dem sehr stark vertretenen organisch gebundenen Schwefel Schwefelsäure entsteht und diese z. T. von der Asche gebunden wird. Die Differenz beträgt in dem Falle

— 3,62%.

Anwendung der „wahren Asche“ zur richtigen Berechnung der Reinkohle.

I. D.

Es folgt nun die Anwendung vorstehender Bestimmungen zur Berechnung der reinen Kohlensubstanz. Es ist dazu nur noch die Ausführung einer Elementaranalyse und einer Stickstoffbestimmung erforderlich.

Die Elementaranalyse wird im Bleichromatrohr unter Vorlegung von reduzierten Kupferspiralen ausgeführt. Um bei der Berechnung nur den Prozentgehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff der reinen Kohlensubstanz zu erhalten, sind noch folgende Korrekturen anzubringen:

Von der gefundenen Kohlensäure ist die CO_2 in gr in Abzug zu bringen, die sich in der angewandten Kohlenmenge (ca. 0,2 gr) in gebundener Form vorfindet und unter I. C. bestimmt worden ist.

Ebenso hat man das hygroskopische Wasser, bei Verwendung von lufttrockener Kohle, von dem bei der Verbrennung gefundenen abzuziehen.

Zur Stickstoffbestimmung, die unter Verwendung von Magnesit im geschlossenen Rohr erfolgt, werden ca. 40—80 mg Kohle angewandt und der Stickstoff in einem Mikroazotometer aufgefangen. Dieser mikroanalytischen Bestimmung ist bei Kohlenverbrennungen unbedingt der Vorzug zu geben, da hierdurch eine viel intensivere Vermischung der Substanz mit dem feinen Kupferoxyd möglich ist, wodurch verhindert wird, daß unverbrannte Kohle von Asche und reduziertem Cu eingeschlossen und der vollständigen Verbrennung dadurch entzogen wird, was bei Anwendung größerer Kohlenmengen sehr leicht eintritt.[1])

---

[1]) Fleischer: Jahrbuch des Halleschen Verbandes I. 94 (1919).

Vor die Kohle hat man in das Verbrennungsrohr 20 Gramm Bleichromat zu bringen, damit kein Methan unverbrannt bleibt und den Stickstoff zu hoch finden läßt.[2])[3])

Erst aus den folgenden Berechnungen der Reinkohle ist der Einfluß des „wahren Aschengehaltes" auf den Prozentgehalt der elementaren Bestandteile der Kohlensubstanz klar ersichtlich. Zu diesem Zweck wird auch noch die Berechnung nach der bisherigen Weise, unter Einsetzung des Glührückstandes, gegenüber gestellt.

A. Englische Braunkohle „Uroz".

1. Elementaranalyse:

0,2208 Gramm trockene Kohle geben 0,4902 Gramm CO_2 und 0,1124 Gramm H_2O.

In Abzug zu bringen sind 2,12% CO_2 der gebundenen Kohlensäure = 0,0047 Gramm CO_2. Aus reiner Kohlensubstanz demnach: 0,4855 Gramm CO_2 und 0,1124 Gramm H_2O:

C = 59,97%

H = 5,70%

2. Stickstoffbestimmung:

0,0680 Gramm trockene Kohle geben 0,95 cm^3 N bei 747 mm Barometerstand und 21,6° C.

N = 1,59%

---

[2]) Haber und Grinberg. Zeitschr. analyt. Chem. 36, 557 (1897).

[3]) „Ich habe mich überzeugt, daß Methan, über glühendes Bleichromat geleitet, auch bei Abwesenheit von Sauerstoff vollständig verbrennt, während das Methan über glühendes Kupferoxyd geleitet, teilweise unverbrannt bleibt, wenn kein Sauerstoff zugegen ist."

Berechnung der elementaren Zusammensetzung der Kohle:

a) unter Einsetzung der „wahren Asche“,

b) unter Einsetzung des Glührückstandes.

	a	b	a	b
	bezogen auf wasserfr. Kohle %	bezogen auf wasserfr. Kohle %	Reinkohle %	Reinhohle %
C	59,97	59,97	81,28	76,28
H	5,70	5,70	7,73	7,25
S(organ)	1,19	1,19	1,61	1,51
N	1,59	1,59	2,16	2,02
H_2O	—	—	—	—
„Asche“	26,22	21,38	—	—
O(Diff.)	5,33	10,17	7,22	12,94
	100,00	100,00	100,00	100,00

B. Zschornewitzer Braunkohle.

1. Elementaranalyse.

0,2108 Gramm trockene Kohle geben 0,4822 Gramm CO_2 und 0,1374 Gramm H_2O.

In Abzug zu bringen sind 0,24% CO_2 der gebundenen Kohlensäure = 0,0005 Gramm CO_2. Aus reiner Kohlensubstanz demnach 0,4817 Gramm CO_2 und 0,1374 Gramm H_2O

$$C = 62{,}32\%$$

$$H = 7{,}29\%$$

2. Stickstoff-Bestimmung.

0,0823 Gramm trockene Kohle geben 1,40 cm^3 N bei 743,5 mm Barometerstand und 19,8° C

$$N = 1{,}94\%$$

Elementare Zusammensetzung:

	a	b	a	b
	bezogen auf wasserfr. Kohle %	bezogen auf wasserfr. Kohle %	Reinkohle %	Reinkohle %
C	62,32	62,32	71,75	69,41
H	7,29	7,29	8,39	8,12
S(org)	0,45	0,45	0,52	0,50
N	1,94	1,94	2,23	2,16
H_2O	—	—	—	—
„Asche“	13,14	10,21	—	—
O(Diff.)	14,86	17,79	17,11	19,81
	100,00	100,00	100,00	100,00

C. Oberbayerische Pechkohle.

1. Elementaranalyse:

0,2270 Gramm lufttrockene Kohle geben 0,5168 Gramm CO_2 und 0,1116 Gramm H_2O.
In Abzug zu bringen sind:

0,93% CO_2 der gebundenen Kohlensäure = 0,0021 gr CO_2

7,53% hygroskopisches Wasser = 0,0171 gr H_2O

Für reine Kohlensubstanz bleiben also:

0,5147 Gramm CO_2 und 0,0945 Gramm H_2O

C = 61,84% (66,87%)

H = 4,66% (5,04%)

Stickstoff-Bestimmung.

0,0516 Gramm lufttrockene Kohle geben 0,56 cm^3 N bei 743,5 mm Barometerstand und 21,25° C.

N = 1,23% (1,33%)

Berechnung der elementaren Zusammensetzung der Kohle:

bezogen auf	lufttrockene Kohle		wasserfreie Kohle		Reinkohle	
	a	b	a	b	a	b
	%	%	%	%	%	%
C	61,84	61,84	66,87	66,87	78,57	74,05
H	4,66	4,66	5,04	5,04	5,92	5,58
S(org)	1,29	1,29	1,40	1,40	1,64	1,55
N	1,23	1,23	1,33	1,33	1,56	1,47
H_2O	7,53	7,53	—	—	—	—
„Asche“	13,75	8,95	14,88	9,68	—	—
O(Diff.)	9,70	14,50	10,48	15,68	12,31	17,35
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

D. Braunkohle der „Grube Leopold“.

1. Elementaranalyse.

a) 0,0800 Gramm lufttrockene Kohle geben 0,1524 Gramm CO_2 und 0,0513 Gramm H_2O.

In Abzug zu bringen sind:
0,06% CO_2 der gebundenen Kohlensäure = 0,0000 gr CO_2
19,26% hygroskopisches Wasser = 0,0154 gr H_2O

Es bleiben also für reine Kohlensubstanz:
0,1524 Gramm CO_2 und 0,0359 Gramm H_2O

b) 0,0948 Gramm lufttrockene Kohle geben 0,1804 Gramm CO_2 und 0,0602 Gramm H_2O.

In Abzug sind zu bringen:
0,05% CO_2 der gebundenen Kohlensäure = 0,0000 gr CO_2
19,26% hygroskopisches Wasser = 0,0183 gr H_2O

Für reine Kohlensubstanz bleiben demnach:
0,1804 Gramm CO_2 und 0,0419 Gramm H_2O

	a:	b:	Mittel:
C:	51,96%	51,90%	51,93% (64,32)
H:	5,02%	4,94%	4,98% (6,17)

Stickstoff-Bestimmung.

a) 0,0812 Gramm lufttrockene Kohle geben 0,75 cm³ N bei 746 mm Barometerstand und 20,6° C.

b) 0,0626 Gramm lufttrockene Kohle geben 0,58 cm³ N bei 741,5 mm Barometerstand und 17,6° C.

	a:	b:	Mittel:
N:	1,05%	1,06%	1,055% (1,31%)

Berechnung der elementaren Zusammensetzung der Kohle:

bezogen auf	lufttrockene Kohle		wasserfreie Kohle		Reinkohle	
	a	b	a	b	a	b
	%	%	%	%	%	%
C	51,93	51,93	64,32	64,32	68,96	71,75
H	4,98	4,98	6,17	6,17	6,61	6,88
S(org)	2,55	2,55	3,16	3,16	3,39	3,52
N	1,06	1,06	1,31	1,31	1,41	1,46
H_2O	19,26	19,26	—	—	—	—
„Asche“	5,44	8,36	6,73	10,35	—	—
O(Diff.)	14,78	11,86	18,31	14,69	19,36	16,39
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Aus diesen angeführten Beispielen geht klar hervor, wie unbedingt notwendig es für die genaue Feststellung der elementaren Zusammensetzung von Reinkohle ist, die in der betr. Kohle wirklich vorhandenen mineralischen Bestandteile zu bestimmen, und sich nicht nur, wie bisher mit der Einsetzung des Glührückstandes zu begnügen, der in den untersuchten Kohlen gegenüber der „wahren Asche“ bis 5,2% zu tief und bis 3,6% zu hoch ausgefallen ist. Diese beträchtlichen Fehler wirken sich dann bei der Berechnung der Reinkohle vor allem auf den Sauerstoffwert aus, der nur aus der Differenz berechnet werden kann. Die fehlerhaften Werte für Sauerstoff fallen bis 5,7% zu hoch und 3,2% zu tief aus, während die Kohlenstoffwerte bis 5% zu niedrig und bis 2,8% zu hoch gefunden worden sind.

Aus dieser Gegenüberstellung ist die große Bedeutung der genauen Aschenbestimmung einer Kohle ersichtlich und zwar nicht nur für wissenschaftliche, sondern ebenso für praktische Zwecke.

Anwendung der „wahren Asche" zur richtigen Berechnung der Verbrennungswärme der Reinkohle:

I. E.

Bei den Zusammenstellungen vollständiger Kohlenanalysen findet man die Angabe:[1]) „Verbrennungswärme der Reinkohle". Es ist das ein Wert zur Beurteilung einer Kohle und zum Vergleich verschiedener Kohlen untereinander. Ueber die Berechnung dieses Wertes ist noch einiges zu sagen:

Bei der Berechnung ist jetzt selbstverständlich die unter I. C. erhaltene „wahre Asche" anzuwenden, um aus der Verbrennungswärme der wasserfreien Kohle die der Reinkohle zu erhalten, nicht mehr die als Glührückstand erhaltene Asche. Die bei der kalorimetrischen Untersuchung einer Kohle erhaltene Verbrennungswärme wird aber auch dann noch keinen ganz einwandfreien Wert bei der Berechnung auf Reinkohle liefern. Es ist bisher noch unberücksichtigt geblieben, daß sich einige in der ursprünglichen Kohle vorhandenen mineralischen Bestandteile bei der Verbrennung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung oxydieren.

Von den mineralischen Substanzen kommen vor allem folgende zwei Verbindungen in Frage:

1. Der als Eisendisulfid vorhandene Pyrit oder Markasit, der zu Fe_2O_3 oxydiert wird.

Welches sind die dabei eintretenden Reaktionsgleichungen und welche Wärmetönungen treten dabei auf?

$$FeS_2 \rightarrow \tfrac{1}{2}\, Fe_2O_3 + 2\, SO_3$$

---

[1]) Langbein; „Die Auswahl der Kohlen", Leipzig 1905 (Verlag I. A. Barth).

Die Lösungswärme des entstehenden SO_3 in dem Bombenwasser muß also auch berücksichtigt werden. Es ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:[1])

$$FeS_2 \longrightarrow Fe + 2\,S \qquad - 35{,}5 \text{ kal}$$
$$2\,Fe + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 \qquad + 192{,}2 \text{ kal}$$
$$S + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow SO_3 \,.\, aq \qquad + 142{,}4 \text{ kal}$$

Für unseren Fall also:

$$\tfrac{1}{2}\,(2\,Fe + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow Fe_2O_3) \qquad + 96{,}1 \text{ kal}$$
$$2\,(S + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow SO_3 \,.\, aq) \qquad + 284{,}8 \text{ kal}$$

Gesamt-Wärmeentwicklung + 380,9 kal

Dem steht gegenüber die endotherme Reaktion:

$$FeS_2 \longrightarrow Fe + 2\,S \qquad - 35{,}5 \text{ kal}$$
$$FeS_2 \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,Fe_2O_3 + 2\,SO_3 \,.\, aq \qquad + 345{,}4 \text{ kal}$$

Diese positive Wärmetönung von + 345,4 kal bezieht sich auf 1 Gramm-Mol FeS_2:

120 gr FeS_2 → 345,4 kal
1 gr FeS_2 → 2,88 kal
0,01 gr FeS_2 → 28,8 kal

2. Das als FeO bestimmte lösliche Eisenoxydul, das ebenfalls zu Fe_2O_3 verbrennt:

$$2\,FeO + O \longrightarrow Fe_2O_3$$

$$\tfrac{1}{2}\,(2\,Fe + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow Fe_2O_3) \qquad + 96{,}1 \text{ kal}$$
$$FeO \longrightarrow Fe + \tfrac{1}{2}\,O_2 \qquad - 65{,}7 \text{ kal}$$
$$\tfrac{1}{2}\,(2\,FeO + O \longrightarrow Fe_2O_3) \qquad + 30{,}4 \text{ kal}$$

72 gr FeO → + 30,4 kal
1 gr FeO → + 0,422 kal
0,01 gr FeO → + 4,22 kal

[1]) Landolt-Börnstein: 5. Aufl, II (1923).

Anwendung auf die Berechnung der Verbrennungswärmen der vier Kohlen, bezogen auf Reinkohle:

Man hat nur nötig, aus dem unter I C gefundenen Gehalt der wasserfreien Kohle an FeS_2 und FeO die bei der Verbrennung daraus entstehende Wärmemenge zu berechnen und von der erhaltenen Verbrennungswärme der wasserfreien Kohle in Abzug zu bringen. Diesen Wert berechnet man dann auf Reinkohle unter Bezugnahme auf die Mineralsubstanz (s. I C).

Die Verbrennungen sind ausgeführt in einer kalorimetrischen Bombe aus Kruppschem V_2A-Stahl. Bei der Berechnung der Verbrennungswärmen sind die Korrekturen angebracht für die Zündung, den zur Zündung angewandten Wollfaden und die gebildete Salpetersäure. Die angeführten Werte sind das Mittel zweier Verbrennungen und beziehen sich auf wasserfreie Kohle.

A. Englische Braunkohle „Uroz".

Gef. Verbrennungswärme der wasserfr. Kohle : 5244,6 kal.

Gehalt der trock. Kohle an FeS_2 : 10,64 %

1 gr Kohle enthält also 0,1064 gr FeS_2 = 306,4 kal.

FeO : 5,18 %

= 0,0518 gr FeO = 21,9 kal.

328,3 kal. = 328,3 kal.

Wirkliche Verbrennungswärme der wasserfr. Kohle : 4916,3 kal.

Verbrennungswärme der Reinkohle : 6663,5 kal.

Zum Vergleich berechnete Verbrennungswärme der „Reinkohle" unter Einsetzung:

		Differenzen:
1. der „wahren Asche", jedoch ohne Korrektur für FeS_2 und FeO	7108,3 kal.	(+ 444,8 kal.)
2. des Glührückstandes, ohne Korrektur für FeS_2 und FeO	6670,8 kal.	(+ 7,3 kal.)

B. Braunkohle der Elektrowerke Zschornewitz.

Gef. Verbrennungswärme der wasserfr. Kohle : 6206,9 kal.
Gehalt der trockenen Kohle an:

$FeS_2 = 0{,}71\,\% = 0{,}0071$ gr = 20,4 kal.
$FeO = 1{,}77\,\% = 0{,}0177$ gr = 7,5 kal.

27,9 kal. = 27,9 kal.

Wirkliche Verbrennungswärme der wasserfr. Kohle : 6179,0 kal.
Verbrennungswärme der Reinkohle : 7113,8 kal.

Zum Vergleich berechnete Verbrennungswärme der „Reinkohle" unter Einsetzung:

		Differenz:
1.	der „wahren Asche", ohne Korrektur für FeS_2 und FeO :	7145,8 kal. (+ 32,0 kal.)
2.	des Glührückstandes, ohne Korrektur für FeS_2 und FeO :	6912,6 kal. (— 201,2 kal.)

C. Oberbayerische Pechkohle.

Gef. Verbrennungswärme der wasserfr. Kohle : 6563,1 kal.
Gehalt der trockenen Kohle an:

$FeS_2 = 2{,}53\,\% = 0{,}0253$ gr = 72,9 kal.
$FeO = 0{,}48\,\% = 0{,}0048$ gr = 2,0 kal.

74,9 kal. = 74,9 kal.

Wirkliche Verbrennungswärme der wasserfr. Kohle : 6488,2 kal.
Verbrennungswärme der Reinkohle : 7622,3 kal.

Zum Vergleich berechnete Verbrennungswärme der „Reinkohle" unter Einsetzung:

		Differenz:
1.	der „wahren Asche", ohne Korrektur für FeS_2 und FeO :	7710,5 kal. (+ 88,2 kal.)
2.	des Glührückstandes, ohne Korrektur für FeS_2 und FeO :	7266,5 kal. (+ 355,8 kal.)

D. Braunkohle der Grube Leopold.

Gef. Verbrennungswärme der wasserfr. Kohle : 6148,0 kal.
Gehalt der trockenen Kohle an:

$FeS_2 = 0{,}79\,\% = 0{,}0079$ gr = 22,8 kal.
$FeO = 2{,}50\,\% = 0{,}0250$ gr = 10,6 kal.

33,4 kal. = 33,4 kal.

Wirkliche Verbrennungswärme der wasserfr. Kohle : 6114,6 kal.
Verbrennungswärme der Reinkohle : 6555,9 kal.

Zum Vergleich berechnete Verbrennungswärme der „Reinkohle" unter Einsetzung:

Differenz:

1. der „wahren Asche", ohne Korrektur für FeS_2 und FeO : 6591,6 kal. (+ 35,7 kal.)
2. des Glührückstandes, ohne Korrektur für FeS_2 und FeO : 6857,7 kal. (+ 301,8 kal.)

Da die Verbrennungswärmen der Reinkohle aus denen der wasserfreien Kohle bisher unter Bezugnahme auf den durch Veraschen erhaltenen Glührückstand berechnet worden sind und die bei der Oxydation von FeS_2 und FeO entstehende Wärmeentwicklung nicht in Abzug gebracht worden ist, so hätte man bei dieser Art der Berechnung die angegebenen Vergleichswerte (2) erhalten. Wie man sieht, sind die dadurch entstehenden Differenzen für 1 gr Kohle in den angeführten Beispielen bis zu 350 kal niedriger, mitunter auch um fast denselben Betrag höher, als die der Reinkohle wirklich zukommende Verbrennungswärme. Nimmt man als Fehlergrenze für kalorimetrische Bestimmungen der Verbrennungswärme einer Braunkohle ca. 20 kal an, so muß man vermeiden, einen evtl. das vielfache betragenden Fehler durch diese Berechnungsweise hineinzutragen, besonders, da es sich hierbei um Werte handelt, die zum Vergleich der verschiedenen Kohlensorten untereinander dienen.

Abermals ein Beweis für die Notwendigkeit, den „wirklichen Aschengehalt" zu bestimmen.

II.

Der zweite Teil der Arbeit behandelt die analytische Bestimmung zweier wichtiger Produkte des Braunkohlenurteeres.

Es handelt sich erstens um die unerwünschten sauren Bestandteile des Teeres, die Kreosote, die die Qualität des Teeres verschlechtern und daher entfernt werden müssen. Zur Begutachtung eines Teeres, und zum Vergleich, ist es deshalb erforderlich, diesen Kreosotgehalt genau feststellen zu können. Mit den bisher üblichen Methoden waren jedoch nur Näherungswerte zu erhalten.

Fernerhin soll die analytische Bestimmung des wertvollsten Bestandteiles von Braunkohlenteeren, des Paraffins, besprochen werden, und die den alten Methoden anhaftenden Mängel und Schwierigkeiten sollen durch eine neue Methode beseitigt werden.

Kreosotbestimmung.

II. A. a.

Die bisherigen Methoden, den Kreosotgehalt in Teeren quantitativ zu bestimmen, zeichnen sich durch große Einfachheit und Schnelligkeit, dafür aber auch um so größerer Ungenauigkeit aus.

Es sind vor allem folgende Methoden in Gebrauch:[1])

1. Die Bestimmung im Schüttelrohr.

In ein graduiertes Schüttelrohr gibt man 30 Teilstriche NaOH (38° Bé) und 50 Teile des betr. Oeles. Nach kräftigem Schütteln läßt man in heißem Wasser absitzen und erhält

[1]) Holde: Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 5. Aufl., 1918, 218;

Graefe: Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie, 2. Aufl., 1923, 31/32.

3 Schichten: kreosotfreies Oel, Kreosotnatron und unverbrauchte Natronlauge. Das Volumen der mittleren Schicht gibt direkt den Volumenprozentgehalt an Kreosot an, unter der Annahme, daß das Kreosotnatron zur Hälfte aus Kreosot, zur anderen aus Natronlauge und Wasser, besteht. Doch ist diese Annahme, wie Graefe[1]) selbst sagt, nicht ganz richtig.

2. Die Differenzmethode wird bei kreosotreicheren Oelen empfohlen. Es wird hierbei mit schwächerer Natronlauge (10 bis 20° Bé) im Schüttelzylinder gearbeitet, wodurch nur 2 Schichten entstehen. Die Differenz der Volumina des Oeles vor und nach der Kreosotausscheidung gibt bei Anwendung von 50 Teilen Oel, mit 2 multipliziert, den Vol.%-Gehalt an Kreosot an.

3. Eine gewichtsanalytische Bestimmung wird auch im Anschluß an die vorhergehende vorgeschlagen. Die unter 2 erhaltene Kreosotnatronschicht wird vom Oel getrennt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether das ausgeschiedene Kreosot extrahiert und bestimmt.

Bei der Bestimmung im Schüttelrohr bleibt völlig unbeachtet die Löslichkeit der in Teeren und Oelen stets vorhandenen Neutralöle in konzentriertem Kreosotnatron. Trotzalledem ist besonders diese Methode wegen ihrer leichten Ausführbarkeit beibehalten worden. Der Löslichkeit von Neutralölen soll die Differenzmethode Rechnung tragen, die mit weniger konzentrierter Natronlauge arbeitet, wodurch weniger Neutralöle mit in Lösung gehen können. Die Angaben über die Stärke der Lauge schwanken jedoch zwischen 10 und 20° Bé und gerade von der Konzentration der Lauge sind die Ausbeuten abhängig, was sich besonders bei den teilweise sehr kreosotreichen Braunkohlengeneratorteeren bemerkbar macht.

II. A. b.

Eine brauchbare gewichtsanalytische Methode hat zuerst Lazar[2]) ausgearbeitet. Nach eigenen Versuchen ist nun folgende Methode als die geeigneteste erkannt worden. Die an-

[1]) Braunkohle, 1907, Nr. 17.
[2]) Chem. Ztg., 45, 193 (1921).

gegebenen Mengen müssen genau angewandt werden, da es bei dieser Bestimmung, wie schon erwähnt, vor allem auf die Konzentrationsverhältnisse ankommt.

In einen kleinen Schütteltrichter von ca. 200 cm^3 Inhalt, mit möglichst weitem und kurzem Abflußrohr, gießt man, zum Lösen des zu untersuchenden Teerdestillates, bei Teerölen 10 cm^3, bei festeren Paraffinmassen 20 cm^3 Benzol. Dann gibt man ca. 10 gr des zu untersuchenden Oeles, durch genaues Wägen und Zurückwägen des Vorratsgefäßes, hinzu. Man schüttelt jetzt mit 10 cm^3 10%iger NaOH 3 Minuten lang kräftig durch, läßt sauber absitzen und zieht dann die unten befindliche Schicht von Kreosotnatron ab. Man wiederholt dann das Ausschütteln mit 10 cm^3 Lauge nochmals, zieht die von Kreosotnatron meist nur noch schwach gefärbte Lauge wieder ab und schüttelt darauf, zum Waschen der Benzollösung, mit 5 cm^3 dest. Wasser aus. Diese drei abgelassenen und vereinigten Lösungen von Kreosotnatron und darin gelöstem Neutralöl gibt man in den Schütteltrichter und versetzt mit 15 cm^3 Wasser, wodurch eine mehr oder weniger starke Trübung entsteht. Diese Verdünnung ist notwendig, um die Löslichkeit des Neutralöles in Kreosotnatron aufzuheben. Durch zweimaliges Ausschütteln mit je 5 cm^3 Aether entfernt man die jetzt freien neutralen Oele. Das zurückbleibende Kreosotnatron säuert man mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure (1 : 1) an, wodurch die Kreosotöle frei werden, und diese schüttelt man, nach Erkalten der Flüssigkeit, 3 mal mit je 10 cm^3 Aether aus. Nach völligem Entwässern der ätherischen Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat wird der Aether aus einem tarierten Rundkölbchen bei möglichst niedriger Temperatur auf dem Wasserbad abdestilliert. Nach völligem Erkalten legt man 5 Minuten lang Vakuum an und wiederholt das Absaugen in der Kälte, nach der Wägung, bis zur Gewichtskonstanz.

Das Absaugen hat unbedingt in der Kälte zu geschehen, da die höher molekularen Kreosote teilweise sehr leicht flüchtig sind.

Bestimmungen nach dieser Methode wurden in folgenden Teeren ausgeführt:

1. Braunkohlengeneratorteer der Grube Leopold A.-G.

Teeröl: Fraktion bis 300°:

angewandt:	10,0238 gr	angewandt:	11,9016 gr
gefunden:	2,3786 gr	gefunden:	2,7668 gr
	= 23,73% Kreosot		= 23,25% Kreosot

Rohparaffinmasse: Fraktion von 300° bis zur Verkokung:

angewandt:	10,3822 gr	angewandt:	10,4732 gr
gefunden:	2,1852 gr	gefunden:	2,2680 gr
	= 21,05% Kreosot		= 21,65% Kreosot

2. Braunkohlenschwelteer der Halleschen Pfännerschaft:

Teeröl:

angewandt:	12,4954 gr	angewandt:	10,6125 gr
gefunden:	1,0998 gr	gefunden:	0,9247 gr
	= 8,80% Kreosot		= 8,71% Kreosot

Rohparaffinmasse:

angewandt:	15,6756 gr	angewandt:	16,8866 gr
gefunden:	0,8088 gr	gefunden:	0,8760 gr
	= 5,16% Kreosot		= 5,19% Kreosot

Es seien noch zwei vergleichende Versuche mit den früheren Methoden angeführt, um zu beweisen, wie ungeeignet diese zu einer quantitativen Bestimmung des Kreosots sind:

Braunkohlenteer der Grube Leopold (s. 1).

Kreosotbestimmung des Teeröls im Schüttelrohr:

angewandte Natronlaugen von 38° Bé	15,5	cm^3
angewandtes Teeröl	25,0	cm^3
Volumen der mittleren Kreosotnatron-Schicht .	21,10	cm^3
entsprechend Kreosot	10,55	cm^3
bezogen auf angewandtes Teeröl . . . . =	42,2	Vol%

Gewichtsanalytisch waren in dem gleichen Teeröl, im Mittel zweier Bestimmungen 23,49 % festgestellt worden (s. 1).

Kreosotbestimmung der Rohparaffinmasse unter Anwendung der Differenzmethode:

angewandte Natronlauge (10%)	26,2 cm³
entstandene Volumenabnahme	
Volumen der kreosotfreien Rohparaffinmasse . .	15,6 cm³
entstandene Volumenabnahme	2,2 cm³
daraus berechneter Kreosotgehalt	12,4 Vol%

Gewichtsanalytisch waren in derselben Rohparaffinmasse 21,35 % Kreosot festgestellt worden (s. 1).

Man sieht also, daß es völlig unmöglich ist, mit Hilfe dieser rohen Methoden den Kreosotgehalt auch nur einigermaßen genau feststellen zu können. In der ersten Methode, bei Verwendung von stark konzentrierter Natronlauge, macht sich die große Löslichkeit von Neutralölen in konzentriertem Kreosotnatron bemerkbar, im anderen Falle genügt das einmalige Schütteln im engen Rohr nicht zur völligen Abscheidung. Zur quantitativen Bestimmung von Kreosot ist man also unbedingt gezwungen, die vorgeschlagene gravimetrische Methode anzuwenden.

Paraffinbestimmung.

II. B. a.

Der Paraffingehalt in Teeren wurde bisher meist nach folgenden Fällungsmethoden bestimmt.[1])

1. Aether-Alkohol-Methode von Holde:

Ca. 5—10 gr des zu untersuchenden Teeres werden mit so viel eines Gemisches von Aethyläther und absolutem Alkohol (im Verhältnis 1 : 1) versetzt, bis eine klare Lösung ent-

[1]) Holde: Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. 5. Aufl., 1918, 150 ff.

steht. Bei — 20 ° wird dann gerade soviel von obigem Gemisch zugegeben, bis alle öligen Anteile gelöst sind. Darauf werden die ausgefallenen Paraffinflocken bei — 20 ° abgesaugt und mit Aether-Alkohol von gleicher Temperatur gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Das Filtrat wird eingedampft und die Fällung nochmals in gleicher Weise wiederholt. Das Paraffin wird mit heißem Benzin oder Benzol vom Filter gewaschen, das Lösungsmittel verdampft und das Paraffin bestimmt.

Bei der Berechnung sind folgende Korrekturen anzubringen, da die Löslichkeit von Paraffin in Aether-Alkohol recht beträchtlich ist. Es sind noch zu addieren:

0,2% bei Anwendung völlig flüssiger Oele;

0,4% bei solchen Destillaten, die schon bei + 15 ° Abscheidung zeigen;

1,0% bei festen Massen.

2. Butanon-Methode von Schwarz und von Huber:[1])

Bei — 20 ° setzt man zu dem betr. Teer soviel Methyläthylketon, daß man vorher durch Zusatz von 1,3% Wasser auf ein spezifisches Gewicht von 0,812 bei 20 ° gebracht hat, zu, daß alles Oel gelöst wird. Nach einstündigem Stehen, wobei die Temperatur aber nicht über — 15 ° steigen darf, filtriert man das Paraffin ab und wäscht mit Butanon von gleicher Temperatur, bis die Waschflüssigkeit beim Eindampfen keine Spur von Oel mehr hinterläßt. Das Paraffin wird, wie oben, in heißem Benzin oder Benzol gelöst und bestimmt.

3. Das Verfahren von Zaloziecki, das ebenfalls oft vorgeschlagen wird, sei noch erwähnt. 5 gr des Teeres werden in der fünf- bis zehnfachen Menge Amylalkohol gelöst und mit dem gleichen Volumen Aethylalkohol versetzt. Nach dreistündigem Stehen bei — 5 ° wird das Paraffin auf ein Filter gebracht und wie oben gewaschen und bestimmt. Es ist nicht

---

[1]) Chem. Umschau 20, 242 (1913).

ratsam, die Zeit des Auskristallisierens abzukürzen, da dadurch die Resultate stark beeinträchtigt werden.[1])

Das am meisten angewandte Verfahren ist die Fällung mit Aether-Alkohol nach H o l d e. Handelt es sich aber um Paraffine, deren Schmelzpunkt unter 50° liegt, so bleiben beträchtliche Mengen in der alkoholisch-ätherischen Lösung zurück, selbst noch bei zweimaliger Fällung. Wegen der großen Löslichkeit in Aether-Alkohol bei steigender Temperatur ist man unbedingt an die Einhaltung einer Temperatur von — 20 bis 21° in Kältebad, Waschflüssigkeit und Kältetrichter gebunden. Diese Temperatur aber z. B. bei hoher Außentemperatur längere Zeit zu halten, ist oft sehr schwierig. Es konnte beobachtet werden, daß schon bei einem Steigen der Temperatur auf — 18° wieder beträchtliche Mengen Paraffin in Lösung gingen, die durch eine dritte Fällung unter Abkühlung auf — 21° ausgeschieden werden mußten.

Diese Methode erfordert also außer genauester Einhaltung der Temperatur mindestens eine zweimalige Fällung und außerdem noch die Anbringung einer Korrektur, die zwischen 0,2 und 1% liegt.

Bei der Butanonmethode kann man mit der Temperatur schon bis — 15° gehen, und erhält, ohne eine Korrektur anbringen zu müssen, bereits bei einmaliger Fällung übereinstimmende Werte mit der H o l d e schen Methode.

Für die Bestimmung nach Z a l o z i e c k i ist nur eine Temperatur von — 5° nötig, man hat dafür aber den Nachteil, 3 Stunden lang abkühlen zu müssen.

II. B. b.

Um von der Temperatur und der Zeit noch unabhängiger zu werden, wurde als Lösungs- und Fällungsmittel A c e t o n angewandt.[2])

---

[1]) G r a e f e. Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie. 2. Aufl. 1923. 34.

[2]) Siehe E. E r d m a n n, Braunkohle, 17, 427 (1918).

Ca. 5—10 gr der Substanz wurden im Wasserbad auf etwa 40—50° erwärmt, in der vierfachen Menge Aceton von gleicher Temperatur gelöst und 1 Stunde lang in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf — 20° abgekühlt. Darauf wurde das ausgeschiedene Paraffin in einem Kältebad von derselben Temperatur auf einer kleinen Porzellannutsche — unter Anwendung eines gehärteten Filters — abgesaugt und mit — 20° kaltem Aceton gewaschen, bis die Paraffinschuppen von allem anhaftenden Oel befreit waren und rein weiß erschienen. Nach gründlichem Trockensaugen wurde das Paraffin mittels eines Spatels in einem Stück vom Filter gehoben und zur völligen Entfernung des Acetons in einer kleinen tarierten Porzellanschale 5 Minuten lang auf 105° erwärmt. Nach dem Erkalten und Wägen wurde das Trocknen bis zur Gewichtskonstanz wiederholt, die meist schon beim zweiten Male eingetreten war.

Es folgen nun Paraffinbestimmungen nach obiger Methode, denen teilweise zum Vergleich Bestimmungen nach Holde gegenübergestellt sind.

1. Roh-Paraffinmasse eines Teeres der Halleschen Pfännerschaft:

Fällung mit Aceton (Temp. — 20°)

angewandt:	1,0266 gr	angewandt:	1,0464 gr
gefunden:	0,4140 gr	gefunden:	0,4172 gr
	= 40,33% Paraffin		= 39,87% Paraffin

Fällung mit Aether-Alkohol (Temp. — 20°)

angewandt:	1,0320 gr	angewandt:	1,0694 gr
gefunden:	0,3852 gr	gefunden:	0,4048 gr
	= 37,33%		= 37,85%
korr.:	38,33% Paraffin	korr.:	38,85% Paraffin

Im Mittel: Aceton-Methode 40,10%

Aether-Alkohol-Methode 38,59%

2. Paraffinbestimmung in 2 Fraktionen eines anderen Teeres der Halleschen Pfännerschaft:

Es sollen vergleichende Versuche mit der Acetonmethode bei einer Temperatur von — 20° und nur — 5° angestellt werden und außer der Rohparaffinmasse soll das bis 300° siedende Teeröl untersucht werden, in dem sich hauptsächlich Weichparaffin mit niedrigem Schmelzpunkte vorfindet:

Rohparaffinmasse:

Temp. — 20°		Temp. — 5°	
angewandt:	1,0176 gr	angewandt:	1,0144 gr
gefunden:	0,3304 gr	gefunden:	0,3254 gr
=	32,47% Paraffin	=	32,08% Paraffin

Teeröl:

Temp. — 20°		Temp. — 5°	
angewandt:	6,0176 gr	angewandt:	5,7804 gr
gefunden:	0,1906 gr	gefunden:	0,1458 gr
=	3,17% Paraffin	=	2,52% Paraffin

3. Paraffinbestimmung der Rohparaffinmasse des Braunkohlengeneratorteeres von Grube Leopold:

	Aceton-Methode:		Aether-Alkohol-Methode:
a)	Temp. — 20°		Temp. — 20,3°
angewandt:	4,4744 gr	angewandt:	5,0002 gr
gefunden:	0,7822 gr	gefunden:	0,7880 gr
=	17,48% Paraffin	=	15,76% korr. 16,76
(Schmelzpunkt:	47—54°)	(Schmelzpunkt:	49,5—55°)
b)	Temp. — 14°		Temp. — 13°
angewandt:	5,0912 gr	angewandt:	5,0060 gr
gefunden:	0,8888 gr	gefunden:	0,6750 gr
=	17,46% Paraffin	=	13,49% korr. 14,49

c)	Temp. — 7 °		Temp. — 8 °	
angewandt:	5,2446 gr		angewandt:	5,0072 gr
gefunden	0,9098 gr		gefunden:	0,5278 gr
	= 17,35%	Paraffin	= 10,54%	korr. 11,54

d)	Temp. — 3 °		Temp. — 3 °	
angewandt:	4,7292 gr		angewandt:	5,0270 gr
gefunden:	0,7068 gr		gefunden:	0,4820 gr
	= 14,95%	Paraffin	= 9,59%	korr. 10,59
(Schmelzpunkt: 51—56 °)			(Schmelzpunkt: 54—58 °)	

Die bekannteste und am meisten angewandte Methode der Paraffinbestimmung, die Fällung mit Alkohol in ätherischer Lösung, liefert also trotz doppelter Fällung und selbst nach Anbringen der für feste Substanzen vorgeschriebenen Korrektur von 1% beim Arbeiten bei einer Temperatur von — 20 ° gegenüber der Acetonmethode niedrigere Werte. Bei Versuch 1 differieren die Ergebnisse um 1,5%, bei 3 um 0,7%. Dieses liegt, wie man aus den um ca. 2 ° höheren Schmelzpunkten des abgeschiedenen Paraffins entnehmen kann, daran, daß selbst bei — 20 ° die unter 50 ° schmelzenden Paraffine teilweise noch im Aether-Alkohol-Gemisch löslich sind. Die Löslichkeit nimmt selbstverständlich bei steigender Temperatur stark zu; die so erhaltenen Werte weichen von denen der Fällung mit Aceton bei — 13 bis — 14 ° um 3,97%, bei — 7 bis — 8 ° sogar um 6,81% und bei — 3 ° um 4,36% ab. Um also mit dieser Methode brauchbare Werte zu erhalten, muß man für konstante Temperaturen von — 20 bis — 21 ° sorgen.

Die Vorteile der Fällung mit Aceton liegen demnach in der einmaligen Fällung und der weitgehenden Unabhängigkeit von der Temperatur, da man gefahrlos bis zu einer Temperatur von — 7 ° gehen kann, ohne wesentliche Differenzen zu erhalten. Eine Korrektur anzubringen ist außerdem nicht erforderlich.

Zusammenfassung der gesamten Versuchsergebnisse.

III.

1. Eine quantitative Abscheidung des in der Kohle vorkommenden Pyrits und Markasits auf physikalischem Wege unter Anwendung des verschiedenen spezifischen Gewichtes von Eisendisulfid und Kohle, und ebenso bei Verwendung von Flotationsmitteln, ist nicht möglich.

2. Die drei verschiedenen Bindungsformen des Schwefels in Braunkohle — als Sulfid-, Sulfat- und organisch gebundener Schwefel — werden in vier Beispielen auf indirektem chemischem Wege bestimmt: Aus der Differenz von Gesamt-Eisen und löslichem Eisen berechnet man den vorhandenen Sulfid-Schwefel, der, mit dem Sulfat-Schwefel zusammen, vom Gesamt-Schwefel-Gehalt subtrahiert, den in organischer Bindung vorliegenden ergibt.

3. Es wird eine Methode ausgearbeitet und auf die vier Braunkohlen angewandt, nach der, durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure, nur der Sulfid-Schwefel, nicht der Sulfat-Schwefel und der in organischer Bindung vorliegende, bestimmt wird. Letzteres wird durch einige Beispiele noch direkt bewiesen. Die Bestimmung des als Sulfid gebundenen Schwefels, die bisher nur indirekt möglich war und mehrere langwierige Analysen erforderte, kann auf diese Weise sehr schnell und genau durchgeführt werden.

4. Es werden die Veränderungen gezeigt, die in einer Kohle beim Veraschen vor sich gehen, sowohl der Zusammensetzung als auch dem Gewicht nach. Im allgemeinen erfolgt dabei durch Zersetzung der Karbonate und Oxydation des Eisendisulfids eine Gewichtsabnahme, die durch Aufnahme von SO_3, verursacht durch die Basizität der Asche durch gebildetes Calciumoxyd, meist nicht aufgehoben werden kann. Ausgenommen sind Kohlen mit außerordentlich hohem Gehalt an organischem Schwefel, bei denen der Glührückstand einen höheren Wert liefern kann, als der in

der Kohle wirklich vorhandenen mineralischen Substanz entspricht. Der „wahre Aschengehalt" wurde in den angewandten Kohlenproben bestimmt. Die bisher stets nur als Glührückstand bestimmte Asche liefert Werte, die bis 3,6% zu hoch und bis 5,2% zu tief ausfallen.

5. In den vier Kohlen wurde die wirkliche elementare Zusammensetzung der Reinkohle auf Grund des „wahren Aschengehaltes" bestimmt und zum Vergleich werden die Werte gegenübergestellt, die man nach der bisherigen Methode erhält bei der unrichtigen Gleichsetzung von „wirklicher Asche" und Glührückstand. Der Sauerstoffgehalt fällt hierbei bis 5,7% zu hoch oder 3,2% zu tief aus, während die Werte für Kohlenstoff teils bis 5% zu niedrig, teilweise aber auch bis fast 3% zu hoch bestimmt werden können.

6. Eine weitere Anwendung der Bestimmung der „wahren Asche" zeigt sich bei der an die kalorimetrische Bestimmung der Verbrennungswärme der Kohle angeschlossenen Berechnung der „Verbrennungswärme der Reinkohle", die als Vergleichswert in der Kohlenchemie Anwendung findet. Außerdem wurde gezeigt, daß bei dieser Berechnung noch eine bisher vernachlässigte Korrektur anzubringen ist, da bei der Verbrennung der Kohle der in derselben enthaltene Pyrit und das lösliche Eisenoxydul unter Wärmeentwicklung oxydiert werden. Die dabei in Abzug zu bringende Wärmemenge wird berechnet und in den Beispielen die Berechnung der Verbrennungswärme der Reinkohle durchgeführt.

7. Die Fehler der bisher üblichen quantitativen Bestimmungsmethode des Kreosotgehaltes in Braunkohlenteeren werden gezeigt und es wird die genaue Vorschrift für eine quantitative Bestimmungsmethode gegeben und an Beispielen ausgeführt.

8. Durch eine neue Methode der Paraffinbestimmung mittels Aceton werden die den alten Methoden anhaftenden Mängel: Abhängigkeit von der Temperatur oder Zeit und Nichtmitbestimmung des Weichparaffins infolge seiner großen Löslichkeit im Lösungs- und Fällungsmittel, beseitigt. An durchgeführten Versuchen wird das bewiesen.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Otto Paul-Gerhardt Hofmann, am 23. August 1899 in Altenlohm, Kreis Goldberg-Haynau, in Schlesien, als Sohn des im Jahre 1916 verstorbenen Gutsbesitzers Leopold Hofmann und seiner Ehefrau Helene, geb. Hagendorn, verstorben im Jahre 1908. Ich bin evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehöriger. Ich besuchte das Reform-Realgymnasium zu Görlitz, bis ich im Jahre 1918 mit der Reife für Oberprima zum I.-R. 46 Jarotschin zum Heeresdienst eingezogen wurde. Im August kam ich ins Feld zum Maschinengewehr-Scharfschützen-Kdo. West, und vom November bis zu meiner Entlassung im Mai 1919 gehörte ich dem Grenzschutz an. Nach Teilnahme an dem halbjährigen Kursus A für Kriegsteilnehmer legte ich in Görlitz meine Reifeprüfung ab und begann im H.Zw.-Semester 1919 mein Chemiestudium in Marburg. Von Ostern 1920 bis Herbst 1921 war ich immatrikuliert in Leipzig, bis Herbst 1922 in Jena. Seit Winter-Semester 1922 studiere ich an der hiesigen Universität und arbeite im Laboratorium für angewandte Chemie, in dem ich seit Januar 1924 Assistent bin.

Mein erstes Verbandsexamen legte ich am 3. Juni 1922 in Jena unter Herrn Prof. Kaufmann und Herrn Prof. Schneider ab, das zweite in Halle am 13. Juli 1923 unter Herrn Prof. Vorländer und Herrn Prof. Erdmann.

Praktika und Vorlesungen besuchte ich bei folgenden Herren Dozenten:

in Marburg: v. Anwers, Gadamer, Richarz †, Strecker, Weigel.

in Leipzig: Hantzsch, Paal, Pohle, Rassow, Schäfer, Wiener.

in Jena: Eller, Kaufmann, Schneider.

in Halle: Erdmann, Menzer, Mie, Schmidt, Vorländer, Weiß, Ziehen.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus!